

Вильгельмъ Оствальдъ.

ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

съ 122 рисунками въ текстъ.

ПЕРЕВОДЪ съ НѢМЕЦКАГО

А. В. Генерозова

съ предисловіемъ профессора М. И. Коновалова.

—*—

МОСКВА.

Типо-литографія А. В. Васильева и К^о, Петровка д. Облиной.

1902 г.

Предисловіе къ русскому изданію.

Имя Оствальда такъ извѣстно не только спеціалистамъ-химикамъ, но и всякому натуралисту, что едва ли есть надобность рекомендовать его книгу. Ея основной характеръ указанъ авторомъ въ его предисловіи. Я обращаю лишь вниманіе на то, что выдѣляетъ книгу Оствальда изъ ряда существующихъ на русскомъ языкѣ учебниковъ „неорганической“ химіи.

Курсъ неорганической химіи, какъ предшествовавшій всякому изученію химіи въ нашихъ высшихъ учебныхъ заведеніяхъ, уже давно приобрѣлъ характеръ такъ называемой „общей химіи“. Какъ вполне современный курсъ такой общей химіи, книга Оствальда дополняетъ въ русской литературѣ чувствующійся пробѣлъ.

Въ ней съ обычнымъ умѣньемъ авторъ излагаетъ систематично всѣ новѣйшіе взгляды изъ области ученія о реакціяхъ, о растворахъ и т. д. Можно не соглашаться съ авторомъ, насколько широко слѣдуетъ примѣнить іонную теорію, но — уже совершенно невозможно выпускать ее при изложеніи общей химіи, когда новѣйшая химическая литература вся пропитана этою іонною теоріей, когда уже учебники аналитической химіи пишутся въ связи съ іонною теоріей. Съ этой стороны книга особенно внимательно разработана Оствальдомъ. Идея катализа все болѣе и болѣе завоевываютъ себѣ вниманіе и въ научной химіи и въ практикѣ технической, — Оствальдъ очень часто останавливается на нихъ въ своей книгѣ. Комплексныя соединенія въ послѣдніе годы сильно разрослись въ количествѣ и продолжаютъ быстро расти. Имъ Оствальдъ отводитъ много мѣста въ разныхъ отдѣлахъ своей книги. Чувствуется громадное значеніе въ будущемъ этихъ комплексныхъ соединеній для теоретическихъ воззрѣній химіи; быть можетъ, очень скоро получитъ полное подтвержденіе того, что всякія химическія реакціи начинаются образованіемъ — комплексныхъ соединеній, только различной устойчивости; а потому вполне закономерно въ курсѣ общей химіи отвести имъ мѣсто.

Ученіе о скоростяхъ реакцій, о химическомъ равновѣсіи, объ учетѣ энергій уже нельзя обходить молчаніемъ въ курсѣ общей химіи, и Оствальдъ излагаетъ эти вопросы, правда, быть-можетъ не такъ систематично, какъ бы слѣдовало ожидать, но для пониманія „основныхъ чертъ“ — быть-можетъ достаточно.

Итакъ, желаемъ полного успѣха русскому переводу столь достойной книги. Въ новомъ изданіи въ этомъ переводѣ требуются исправленія — особенно въ области русской номенклатуры, которая, по своей неразработанности, не вездѣ удалась переводчику.

М. И. Коноваловъ.

ОТЪ ПЕРЕВОДЧИКА.

Переводъ „Основъ неорганической химіи“ Оствальда первоначально предназначался въ число изданій „Библиотеки для самообразования“, но затѣмъ выяснилось, что въ виду цѣлаго ряда другихъ книгъ, печатающихся и готовящихся къ печати, изданіе названной книги должно быть отложено на неопредѣленный срокъ. Поэтому пришлось разыскивать средства для изданія перевода. При содѣйствіи моихъ личныхъ знакомыхъ и благодаря льготнымъ условіямъ, на которыхъ А. В. Васильевъ согласился напечатать эту книгу, явилась возможность выпустить въ свѣтъ „Основы неорганической химіи“.

Имѣя въ своемъ распоряженіи свободные лѣтніе мѣсяцы, я долженъ былъ закончить печатаніе книги въ сравнительно короткій срокъ; послѣднее обстоятельство не могло не отозваться на изданіи и въ результатѣ явились нѣкоторыя погрѣшности; тщательный просмотръ всей книги позволялъ выбрать и указать на ряду съ опечатками всѣ ошибки, которыя могли бы ввести въ заблужденіе при чтеніи. Поэтому при чтеніи книги слѣдуетъ исправить указанные мѣста. Первые листы до десятаго были проредактированы отчасти въ рукописи и въ гранкахъ, отчасти только въ гранкахъ проф. М. И. Коноваловымъ, ему также принадлежатъ примѣчанія, отмѣченные *Ред.* За такое участіе приношу свою искреннюю благодарность М. И. Коновалову.

А. Генерозовъ.

Предисловіе къ нѣмецкому изданію.

Первыя наброски къ настоящему труду имѣютъ за собою приблизительно вдвое больше того времени, которое Горацій считаетъ необходимымъ для созрѣванія литературной работы, и отдѣльныя попытки преодолѣть встрѣтившіяся при этомъ затрудненія, не переставали занимать меня въ теченіи всей моей преподавательской дѣятельности. Сознаніе, что такая работа по самому характеру является безпредѣльной, и что ее можно только *окружить*, но не *заключить* выросло наконецъ въ рѣшеніе опубликовать настоящій опытъ.

При этомъ представлялась задача ввести въ преподаваніе современныя возрѣванія и данныя научной химіи въ такой формѣ, чтобы учащіеся съ самаго начала посвящались въ новѣйшіе взгляды, а не усваивали бы старыхъ неудовлетворительныхъ представленій, чтобы потомъ убѣдиться въ ихъ несостоятельности. Для этой цѣли пришлось подвергнуть широкому преобразованію основную форму учебника, которая съ незначительными варіаціями принята въ настоящее время. Я старался дѣлать это лишь постольку, поскольку этого требовала указанная цѣль и насколько было возможно держался установившихся формъ. Если по мнѣнію много изъ моихъ коллегъ я поступилъ въ этомъ отношеніи слишкомъ радикально, то нужно принять во вниманіе, что новыми заплатами на старомъ платьѣ ничего нельзя достичь. Напротивъ, можно только создать что нибудь индивидуальное, если все формируется изъ *одной* мысли и управляется однимъ планомъ.

Что я удержалъ, это прежде всего естественно-историческое расположеніе матеріала. Пожалуй, уже теперь можно было бы сдѣлать зыгъ построить химію, какъ рациональную науку, на нѣсколькихъ принципахъ, и вводить описаніе различныхъ веществъ, только какъ поясненіе этихъ общихъ законовъ. Меня удержало отъ этого, на ряду съ необходимостью исторической связи, сознаніе, что разнообразіе различныхъ веществъ слишкомъ велико и знакомство съ ними въ отдѣльности слишкомъ важно, чтобы такое изложеніе могло найти себѣ мѣсто для преподаванія въ настоящее время. Такимъ образомъ я рѣшился въ традиціонныхъ рамкахъ естественно-историческаго расположенія элементовъ и ихъ соединеній вводить общіе законы, гдѣ для этого представлялся

случай или возможность. Задача, которую при этом приходилось расширять, имѣть въ себѣ нечто, напоминающее художественную проблему; дѣло въ томъ, что введеніе общихъ законовъ не могло носить случайнаго характера, но что и эти законы въ свою очередь нужно было расположить въ такомъ систематическомъ порядкѣ, который обеспечивалъ бы пониманіе ихъ и усвоеніе взаимной ихъ связи. Поэтому я далеко отъ мысли считать сдѣланный мною опытъ за единственно возможный и допускаю очень много другихъ путей, приводящихъ къ той же самой цѣли. Однако мнѣ казалось, что стоить труда показать вообще возможность такого порядка изложенія.

Учебникъ, преслѣдующій въ указанной формѣ реформаторскіе планы, естественно обращается къ двойному кругу читателей, учащимъ и учащимся, и по этой причинѣ долженъ выполнять двойную задачу, что не мало затрудняло работу.

Въ компилятивныхъ случаяхъ я всегда ставилъ на первое мѣсто потребности учащихся и, благодаря этому, вдавался въ нѣкоторыя подробности изложенія, которыя были бы лишними, если бы я писалъ исключительно для учащихся. Если послѣднимъ приходится такимъ образомъ воспринимать кое-что „само собою понятное“, то отсюда для нихъ съ другой стороны получается нѣкоторое удобство, такъ какъ они находятъ матеріалъ уже въ готовой формѣ и должны дѣлать въ немъ лишь замѣненія, соответственно личнымъ взглядамъ, вмѣсто того, чтобы самимъ заниматься новой обработкой матеріала для своихъ слушателей.

По отношенію къ учащимся я чувствовалъ себя обязаннымъ строго держаться основной мысли—давать имъ вѣрный систематизированный матеріалъ, который излагался бы въ такомъ порядкѣ, что пониманіе новаго предполагаетъ лишь знаніе предыдущаго, но не послѣдующаго. Для облегченія при первомъ изученіи тѣхъ объясненій, которыя сначала можно пропустить въ виду ихъ болѣе отдаленнаго содержанія или въ виду ихъ трудности, отмѣчены звѣздочкой *. Вездѣ я поставилъ себѣ за правило приводить общія разъясненія только тогда, когда въ видѣ какихъ либо наглядныхъ фактовъ представлялся примѣръ, къ которому можно было приложить такіа разъясненія. При этомъ я не боялся по нѣсколько разъ возвращаться къ одному и тому же случаю, разъ только мнѣ казалось, что полный разборъ его ведетъ слишкомъ далеко въ томъ мѣстѣ, гдѣ онъ въ первый разъ былъ затронутъ. Надѣюсь, что это нарушеніе систематической строгости, обусловливаемое такимъ приемомъ, болѣе чѣмъ уравнивается именно для начинающаго, такъ какъ обеспечиваетъ лучшее знакомство съ предметомъ.

Для выполненія задачи создать рациональный химическій учебникъ оказался цѣлесообразнымъ приемъ, которымъ, какъ между прочимъ выяснилось, систематически пользовался недавно умершій великій мастеръ химическаго изслѣдованія и преподаванія Робертъ Бунзенъ. Онъ состоитъ въ томъ, что послѣ установле-

нія основныхъ химическихъ понятій, но до начала систематическаго описанія веществъ и ихъ превращеній, дается краткій очеркъ тѣхъ химическихъ отношеній, которыя знакомы каждому изъ повседневной жизни. Этотъ очеркъ цѣлесообразно связывается съ понятіемъ о *химическихъ элементахъ*. Такъ какъ для этого понятія сейчасъ же приобрѣтается наглядное содержаніе, то въ дальнѣйшемъ получается то преимущество, что при очень часто являющейся необходимости упоминать вещества, которыя въ системѣ трактуются лишь поздиже, можно сослаться на раньше сказанное.

Съ особенной тщательностью я относился къ выясненію *понятія о іонахъ*. Быть можетъ недостаточно обращается вниманіе на то, что можно и даже необходимо вводить это понятіе, какъ чисто *химическое*, а не какъ электрическое. Хотя исторически оно связано съ ученіемъ объ электричествѣ, однако его значеніе для химіи заключается въ томъ, что оно выражаетъ химическій фактъ *индивидуальныхъ реакцій составныхъ частей солей*, и въ такомъ смыслѣ я развиваю это понятіе. Электролитическіе факты и законъ Фарадея служатъ въ дальнѣйшемъ для болѣе широкаго и болѣе глубокаго уясненія понятія, приобрѣтеннаго химическимъ путемъ. Я думаю, что такой путь для введенія относящихся сюда возрѣшій пригоденъ и на самой элементарной ступени химическаго обученія, такъ какъ онъ не предъявляетъ слишкомъ широкихъ требованій къ учащимся.

При этомъ и не могу, разумѣется, не высказать своего убѣжденія, что степень требованій, предъявляемыхъ къ умственной работѣ изучающаго химію, должна быть повышена сравнительно съ прежней. По мѣрѣ того, какъ химія развивается изъ описательной науки въ рациональную, она ставитъ болѣе высокіе запросы къ умственной и абстрактной способности своихъ учениковъ. Въ этомъ отношеніи она все болѣе и болѣе приближается къ физикѣ. Такъ какъ это—большой частью ученики, изучающіе одновременно и физику и химію, то ту же мыслительную дѣятельность, которая считается по силамъ для изучающаго физику, необходимо требовать и для химіи. Не могу скрыть, что меня всегда ужасно раздражало очень часто обнаруживаемое въ элементарныхъ учебникахъ химіи сознательное пониженіе до низшей интеллектуальной ступени сравнительно съ учебниками физики и математики, предназначенными для одного и того же періода обученія, и легко складывающееся у молодыхъ физиковъ представленіе, что будто бы химія является наукой низшаго ранга, несомнѣнно въ значительной мѣрѣ имѣетъ своимъ источникомъ указанное обстоятельство.

Такимъ образомъ, если современная химія ставитъ большія требованія относительно умственнаго мышленія, то съ другой стороны она представляетъ большую легкость въ смыслѣ усвоенія матеріала при помощи простой памяти. Возрастающее научное значеніе и выясненіе частныхъ химическихъ фактовъ въ значительной степени облегчаетъ ихъ запоминаніе и примѣненіе, а вмѣстѣ

съ тѣмъ обезпечиваетъ несравненно гораздо большее умственное наслажденіе, чѣмъ могло его доставить изученіе старой, въ сущности описательной, химіи. На основаніи многолѣтняго опыта, приобрѣтеннаго при обученіи въ лабораторіи, я, думаю, могу утвердительно сказать, что именно для учениковъ, одаренныхъ нѣкоторою склонностью къ самостоятельному мышленію, изученіе химіи, благодаря ей изложенію въ современномъ направленіи, дѣлается болѣе легкимъ и болѣе живымъ.

Стѣдовало бы сказать еще нѣсколько словъ о томъ, что предлагаемое руководство является руководствомъ *чистой* химіи. На смежныя науки и искусства обращалось вниманіе лишь постольку, поскольку при этомъ затрогивались *химическіе* вопросы. Прежде всего это относится къ химической технологіи, а также къ медицинѣ, сельскому хозяйству, народному хозяйству и т. д. Я не ощущаю и не признаю необходимости слабривать „самъ по себѣ сухой“ химическій матеріалъ посторонними предмету снадобьями. Матеріалъ остается сухимъ лишь до тѣхъ поръ, пока онъ ограничивается перечисленіемъ свойствъ и собраніемъ рецептовъ приготовленія. Съ того момента, какъ онъ обработанъ дѣйствительно *научнымъ образомъ*, съ каждымъ отдѣльнымъ химическимъ соединеніемъ можно связать столько общаго, а потому и интереснаго, что приходится справляться съ слишкомъ большимъ числомъ такихъ отношеній, а не съ слишкомъ малымъ. По мѣрѣ того, какъ дисциплина становится болѣе научной, явняется необходимость ограничивать ее собственною ея областью.

Это, естественно, не должно говорить противъ того, что будущему химику придется приобретать себѣ основательныя знанія въ указанныхъ смежныхъ областяхъ. Напротивъ. Эти знанія будутъ тѣмъ основательнѣе, чѣмъ болѣе они будутъ приобретаться путемъ спеціальной, направленной къ этой цѣли, работы, и по необходимости скудныя и отрывочныя указанія, которыми долженъ ограничиваться всякій учебникъ химіи, скорѣе влекутъ за собой опасность, что учащійся воображаетъ себя знающимъ такія вещи, о которыхъ онъ случайно слышалъ тамъ-то, и считать для себя излишнимъ болѣе подробное ихъ изученіе.

Кромѣ того, можно было бы сказать еще кое что въ поясненіе и защиту отличительныхъ особенностей предлагаемой книги, сравнительно съ другими руководствами, написанными для той же цѣли. Однако предоставляю отыскивать эти частности и судить о нихъ будущему читателю. Въ интересахъ *учащихся* и вездѣ избѣгалъ полемизировать по поводу несходныхъ съ представляемымъ воззрѣніями; хотя я готовъ допустить возможность и вѣроятность заблужденій въ тѣхъ воззрѣніяхъ, которыя я здѣсь представилъ, какъ наиболѣе правильныя по моему мнѣнію, однако смѣю высказать увѣреніе, что эти воззрѣнія являются результатомъ тщательнаго размышленія. Такъ, напримѣръ, первые три главы были переработаны по четыре, отчасти по пяти разъ, прежде чѣмъ онѣ получили настоящую форму. Поэтому прошу

читателя въ случаѣ сомнѣнія считать, что, вѣроятно, были налицо опредѣленные доводы для имѣющихся особенностей. Это не исключаетъ, но наоборотъ подразумеваетъ, что въ каждомъ данномъ случаѣ я охотно готовъ принять во вниманіе возможные противоположные доводы.

Пусть же эта книга, являющаяся въ извѣстномъ смыслѣ заключительнымъ камнемъ продолжительной и съ любовью проведенной дѣятельности, направленной на всеобщее введеніе и распространеніе новыхъ основныхъ положеній химіи, созданныхъ трудами Вантъ-Гоффа и Аррениуса, принесетъ ожидаемую пользу и поможетъ навербовать и создать новые кадры для побѣднаго шествія илпей прекрасной науки.

Я не могу закончить эти предварительныя замѣчанія, не высказавши глубокой благодарности весьма цѣнному содѣйствію— гг. *Бентхера, Боденштейна, Брауера, Лютера и Вамера*, выразившееся въ чтеніи корректуръ и въ цѣломъ рядѣ не разъ даваемыхъ полезныхъ совѣтовъ какъ относительно вѣщности, такъ и содержанія книги. *Г. Брауеру* я долженъ выразить особую благодарность за изготовленіе болѣе чѣмъ ста рисунковъ, вновь сдѣланныхъ для этой книги. Легко замѣтить, что они изображены не схематически, но съ дѣйствительно составленныхъ аппаратовъ; благодаря этому, они составляютъ въ этой книгѣ очень существенную часть, относящуюся къ постановкѣ опытовъ.

В. Оствальдъ.

Лейпцигъ, 31 іюля 1900 г.



ОГЛАВЛЕНІЕ.

Глава первая. Общія основанія. 1—16.

Химическія явленія. 1. Опытъ. 2. Понятія и законы природы. 3. Время и пространство. 4. Тѣла и вещества. 5. Свойства. 6. Однородныя вещества и смѣси. 8. Точность закона свойствъ. 9. Чистыя вещества и растворы. 10. Сколько свойствъ нужно для характеристики вещества? 11. Индукція. 11. Признаки веществъ. 12. Цвѣтъ. 12. Агрегативныя состоянія. 14. Заключение. 15.

Глава вторая. Законы сохранения массы и энергіи. 16—34.

Измѣненіе вѣса при химическихъ процессахъ. 16. Опытъ. 16. Сохраненіе вѣса. 18. Нѣкоторые механическія понятія. Работа. 19. Законъ сохранения. 20. Энергія движенія. 21. Масса. 22. Единицы. 23. Вѣсъ и масса. 23. Вѣсы. 25. Плотность и протяженность. 27. Измѣреніе плотности и протяженности. 28. Плотности твердыхъ тѣлъ. 29. Вліяніе давленія и температуры на плотность. 30. Другія формы энергіи. 31. Заключение. 32.

Глава третья. Явленія горѣнія и кислорода. 34—42.

Горѣніе. 34. Представляетъ ли увеличеніе вѣса при горѣніи общее явленіе? 35. Отношеніе воздуха при горѣніи. 36. Кислородъ. 37. Свойства кислорода. 38. Разложеніе окиси ртути. 38. Соединеніе. 39. Количественныя отношенія. 39. Точность. 40. Дедуктивный выводъ закона постоянныхъ отношеній. 40. Заключение. 41.

Глава четвертая. Химическіе элементы. 42—60.

Элементы и соединенія. 42. Элементы. 43. Неметаллы. А. Водородъ и галлоиды. 44. В. Группа кислорода. 46. О. Группа азота. 47. Д. Группа углерода. 49. Е. Группа аргона. 50. Легкіе металлы. F. Металлы щелочной группы. 50. Тяжелые металлы. I. Металлы группы жѣлѣза. 53. K. Металлы группы вѣдн. 55. L. Остальные металлы. 57. Петорія. 59.

Глава пятая. Кислородъ. 60—80.

Общія замѣчанія. 60. Кислородъ. 61. Добываніе пачъ бертолетовой соли. 61. Открытіе кислорода. 61. Объясненіе реакціи на кислородъ. 62. Горѣніе другихъ веществъ. 62. Горѣніе жѣлѣза. 63. Окислы. 63. Существованіе горючихъ веществъ. 63. Медленное горѣніе. 74. Вліяніе температуры на скорость. 64. Физическія свойства кислорода. 65. Нормальная температура и нормальное давленіе. 66. Законъ Бойля. 66. Законъ Гей-Люссака и Дальтона. 67. Шкала температуры. 68. Абсолютная нулевая точка. 69. Абсолютная температура. 69. Совѣтственное значеніе газовыхъ законовъ. 70. Общій законъ газовъ. 70. Число переменныхъ. Число степеней свободы. 71. Геометрическое представленіе закона газовъ. 72. Законъ расширенія газовъ. 73. Представленіе закона Бойля. 75. Плотность кислорода. 76. Жидкій кислородъ. 76. Техническій кислородъ. 77. Другія свойства. 78. Овогъ. 78. Припаки. 78. Чистый овогъ. 79. Отношеніе овога къ кислороду. 79. Аллотропія. 79. Техническое примененіе. 80.

Глава шестая. Водородъ. 80—104.

Полученіе изъ воды. 80. Открытіе водорода. 80. Доказательства водорода въ водѣ. 81. Другой способъ получения водорода. 81. Химическія „силы“. 82. Полученіе водорода изъ кислотъ. 83. Вызвѣженіе газовъ. 85. Физическія свойства водорода. 86. Нормальный вѣсъ. 86. Опыты. 88. Отношеніе водорода при высокихъ давленіяхъ. 89. Жидкій водородъ. 90. Диффузія. 90. Законъ парциальнаго давленія Дальтона. 91. Скорость теченія. 91. Законы истеченія Грэма и Вупсена. 93. Спектръ водорода. 94. Водородъ сгораетъ въ воду. 95. Горѣніе водорода на счетъ кислородныхъ соединеній. 96. Противоположные процессы. 97. Химическія „силы“. 97. Вліяніе массы. 98. Химическое равновѣсіе. 98. Вліяніе твердыхъ веществъ на химическое равновѣсіе. 99. Пламя водорода и водорода. 100. Гремячій газъ. 101. Дальнѣйшее о горѣніи тремучаго газа. 102. Катализъ. 103.

Глава седьмая. Вода. 104—152.

Обитіи свѣдѣнія. 104. Полученіе чистой воды. 105. Свойства. Цѣлѣ. 167. Плотность. 107. Законъ непрерывности. 109. Графическое представленіе. 110. Коэффициентъ расширенія. 111. Число степеней свободы у жидкой воды. 113. Ледъ. 113. Свойства льда. 114. Переохлажденіе. 115. Теплота плавленія и затвердѣванія. 116. Единица теплоты. 116. Крижніе льда. 117. Переходъ воды въ газообразное состояніе. 117. Кипеніе. 119. Плотность и протяженность водяного пара. 121. Водяной паръ въ воздухѣ. 121. Теплоты испаренія воды. 124. Перегрѣтая вода и переохлажденный паръ. 126. Фазы и степени свободы. 127. Вліяніе давленія на точку замерзанія. 128. Состояніе равновѣсія. Законъ реакцій. 129. Тройная точка. 130. Упругость паровъ льда. 131. Вода, какъ растворитель. 132. Соотношенія между наибѣйшей упругости пара и точкой замерзанія. 133. Химическія свойства воды. 134. Количественный составъ воды. 135. Объемное отношеніе кислорода и водорода. 135. Раствореніе воды. 136. Объемный законъ соединеній газовъ. 138. Законъ соединительныхъ вѣсовъ. 138. Соединительный вѣсъ водорода. 140. Соединительные вѣсы элементовъ. 141. Точность закона соединительныхъ вѣсовъ. 143. Химическія явленія и формулы. 143. Химическія уравненія. 144. Атомистическая гипотеза. 145. Молекулярная гипотеза. 147. Дѣйствіе натрія на воду. 149. Вдкій паръ. 149. Растворяющіеся вещества. 151.

Глава восьмая. Перекись водорода. 152—162.

Перекись водорода. 152. Перекись водорода, какъ окислительное средство. 153. Нормальный вѣсъ, перекиси водорода. 153. Полученіе въ чистомъ видѣ. 155. Распространеніе. 156. Катализъ. 156. Взрывчатые свойства перекиси. 157. Тепловые явленія. 158. Теплоты образованія воды. 159. Термодинамическія уравненія. 160. Тепловые явленія при разложеніи перекиси водорода. 161.

Глава девятая. Хлоръ. 163—199.

Образованіе изъ соляной кислоты и кислорода. 163. Другой способъ полученія хлора. 164. Свойства хлора. 165. Растворимость въ водѣ. 166. Разложеніе хлорной воды на свѣту. 166. Гидратъ хлора. Законъ Фавъ. 167. Химическія свойства хлора. 169. Горѣніе безъ кислорода. 169. Хлористая и хлорная соединенія. 170. Хлоръ и водородъ. 170. Непрямое образованіе соляной кислоты. 171. Составъ хлористаго водорода. 172. Образованіе хлористаго водорода изъ азобистаго. 173. Электролитическая связь хлора и водорода. 174. Фотохимическія дѣйствія. 175. Соляная кислота. 176. Свойства хлористаго водорода. 176. Раствореніе хлористаго водорода въ водѣ. 177. Хлористый водородъ и воды. 179. Свойства кислотъ. 181. Кислоты и основанія. 182. Отношенія при соединеніи кислотъ и основаній. 183. Взаимное измѣреніе кислотъ и основаній. 183. Объемный явленія. 185. Тоны. 186. Соли суть электролиты. 188. Анионы и катионы. 189. Первый законъ Фарадея. 190. Таблицы электричества. 190. Второй законъ Фарадея. 191. Первичные и вторичные продукты электролиза. 192. Диссоціація электролитовъ. 194. Электролитическіе растворы. 195. Термодинамическія отношенія хлористаго водорода. 196. Термодинамическія. 197.

Глава десятая. Кислородныя соединения хлора. 199—219.

Кислородныя соединения хлора. 199. Хлорноватистая кислота. 200. Получение кислотъ изъ солей. 201. Свойства хлорноватистой кислоты. 202. Разложение хлорноватистыхъ солей. 203. Законъ постепенныхъ стадій реакцій. 204. Свободная энергія. 204. Окись хлора. 206. Хлорноватая кислота. Образование ея солей. 207. Получение хлорноватой кислоты. 208. Растворимость солей. 209. Вліяніе температуры и давленія на растворимость. 210. Сравненіе между растворимостью и теплотой растворенія. 211. Кристаллизція. 212. Отношеніе смѣшанныхъ солей. 213. Хлорная кислота. 214. Свойства хлорной кислоты. 215. Дальнѣйшія кислородныя соединенія хлора. 216. Термохимическія отношенія у кислородныхъ соединеній хлора. 216. Соединительный вѣсь хлора. 218.

Глава одиннадцатая. Бромъ, іодъ и фторъ 219—248.

А. Бромъ. Общія свѣдѣнія. 219. Бромистый водородъ. 220. Растворъ бромистаго водорода. 221. Кислородныя кислоты брома. 222. В. Іодъ. Общія свѣдѣнія. 224. Законъ распрежденія. 225. Пары іода. 226. Іодъ-крахмалъ. 227. Іодистый водородъ. 228. Іодистый водородъ и вода. 229. Кислородныя соединенія іода. 231. Іодная кислота. 232. Хлористыя соединенія іода. 233. С. Фторъ. Общія свѣдѣнія. 234. Полученіе. 234. Свойства. 235. Фтористый водородъ. 235. Сила кислотъ. 236. Различіе электролитической диссоціаціи. 237. Активные и потенциальные іоны. 240. Диссоціація солей. 241. Гидролизъ. 242. Общій обзоръ галондовъ. 243. Термохимія галондовъ. 245.

Глава двѣнадцатая. Сѣра и ея соединенія. 248—298.

А. Сѣра. Общія свѣдѣнія. 248. Формы сѣры. 248. Кристаллизція изъ расплавленнаго состоянія. 248. Кристаллизція изъ раствора. 249. Области устойчивости. 249. Вліяніе давленія на точку превращенія. 249. Энантиотропія и мопотропія. 250. Другія формы сѣры. 250. Жидкая сѣра. 251. Аморфная сѣра. 251. Превращенія. 252. Опыты. 252. Пары сѣры. 254. Очищеніе сѣры. 255. В. Кристаллы. Общія понятія. 255. Виды кристалловъ. 256. Симметрія кристалловъ. Семь кристаллическихъ системъ. 257. Производныя формы. 259. Другія свойства кристалловъ. 260. Обобщеніе. 261. С. Сѣроводородъ. Соединенія сѣры. 261. С. Сѣроводородъ. 262. Двухосновныя кислоты. 262. Іоны двухосновныхъ кислотъ. 263. Соли сѣроводородной кислоты. 264. Приготовленіе. 264. Свойства. 266. Растворимость газовъ. 266. Отношеніе къ закону распрежденія. 267. Сила сѣроводородной кислоты. 268. Теорія образованія сѣроводорода изъ сѣристаго желѣза. 268. Аналитическія реакціи сѣроводорода. 269. Сѣроводородъ, какъ возстановляющее средство. 270. Приготовленіе іодистаго водорода. 270. Разложеніе сѣроводорода при окисленіи. 270. Горѣніе сѣроводорода. 270. Анализъ сѣроводорода. 271. Многосѣрнистыя соединенія. 271. Многосѣрный водородъ. 271. Термохимическія данныя. 272. D. Сѣрнистый ангидридъ и сѣрнистая кислота. Составъ. 272. Физическія свойства. 273. Отношеніе къ водѣ. 273. Сѣрнистая кислота. 274. Диссоціація сѣрнистой кислоты. 274. Бѣлосѣе дѣйствіе. 274. Физиологическія дѣйствія. 275. Полученіе 275. Возстановляющія дѣйствія. 275. Пиросѣрнистая кислота. 276. Термохимическія отношенія. 276. E. Сѣрный ангидридъ и сѣрная кислота. Сѣрный ангидридъ. 277. Техническое приготовленіе. 277. Свойства. 278. Дѣйствіе воды. 278. Сѣрная кислота. 279. Техническій способъ. 279. Дѣйствія окисловъ азота. 280. Концентрированіе кислоты. 280. Сырая и чистая кислота. 281. Твердая сѣрная кислота. 281. Водная сѣрная кислота. 282. Іоны сѣрной кислоты. 283. Призвенія сѣрной кислоты. 283. Продолженіе 284. Аналитическое опредѣленіе. 284. Разложеніе сѣрной кислоты. 285. Пиросѣрная кислота. 285. Термохимическія отношенія. 286. F. Другія кислородныя кислоты сѣры. Надсѣрная кислота. 287. Водородосѣристая кислота. 288. Сѣрноватистая кислота. 288. Политіоновыя кислоты. 291. Дитіоновая кислота. 292. Тритіоновая кислота. 293. Тетраіоновая кислота. 293. Пентаіоновая кислота. 293. G. Галондыя соединенія сѣры. Хлористыя соединенія сѣры. 294. Хлористыя производныя сѣрной кислоты. 296. H. Соединительный вѣсь сѣры. 298.

Глава тринадцатая. Селень и теллуръ. 298—304.

Общи свѣдѣнія. 298. Селенистый водородъ, 299. Изоморфизмъ, 300. Селенистая кислота, 302. Селеновая кислота, 302. Хлористыя соединенія, 303. Теллуръ, 303.

Глава четырнадцатая. Азотъ. 305—338.

Общи свѣдѣнія. 305. Полученіе и свойства. 305. Воздухъ, 307. Кислородныя соединенія азота. 309. Химическія свойства азотной кислоты. 310. Соли азотной кислоты. 312. Азотный ангидридъ. 313. Термодинамическія отношенія. 314. Окись азота, 314. Перекись азота, 315. Законъ дѣйствія массы, 317. Вліяніе температуры на химическое равновѣсіе. 318. Азотистая кислота. 320. Азотноватистая кислота. 321. Нитросоединенія. 322. Нитроэфирная кислота. 323. Дальнѣйшія нитросоединенія сѣрной кислоты. 325. Царская юбка. 325. Каталитическія дѣйствія окисловъ азота, 326. Сравненіе кислородныхъ соединеній азота съ соединеніями галогеновъ. 327. Амміакъ. 327. Амидосоединенія. 332. Другія кислородныя соединенія азота, 334. Гидроксиламинъ. 335. Гидразинъ. 336. Азотистоводородная кислота. 336. Органическій азотъ. 337.

Глава пятнадцатая. Фосфоръ. 338—364.

Общи свѣдѣнія. 338. Аллотропія фосфора. 338. Взаимное превращеніе двухъ формъ фосфора. 339. Окисленіе фосфора на воздухъ. 341. Пары фосфора. 343. Водородныя соединенія фосфора. 344. Галогидныя соединенія фосфора. 348. Кислородныя соединенія фосфора. 349. Фосфорный ангидридъ. 349. Фосфорная кислота. 351. Пирофосфорная кислота. 353. Метафосфорная кислота. 354. Хлористыя соединенія фосфорной кислоты. 354. Фосфористая кислота. 355. Фосфорноватистая кислота. 358. Фосфорноватая кислота. 359. Сѣрнистыя соединенія фосфора. 359. Валентность или влачность. 360. Расширеніе понятія о валентности. 361.

Глава шестнадцатая. Углеродъ. 364—403.

Общи свѣдѣнія. 364. Поглодительная способность угля. 367. Графитъ. 369. Алмазъ. 370. Соединенія съ кислородомъ. 371. Критическія явленія. 371. Жидкая углекислота. 374. Растворъ въ водѣ. 375. Угольная кислота. 376. „Круговоротъ“ углерода. 376. Соединительный вѣсъ углерода. 378. Опредѣленіе углекислоты. 378. Производныя угольной кислоты. 379. Амиды угольной кислоты. 380. Окись углерода. 381. Водяной газъ. 383. Муравьиная кислота. 384. Уксусная кислота. 385. Водородныя соединенія углерода. 385. Производныя метана. 386. Метиловый алкоголь. 388. Радикалъ метиль и гомологическіе ряды. 389. Эфиръ. 390. Ненасыщенныя соединенія. 391. Свѣтильный газъ. 393. Цианелевая кислота. 396. Сѣроуглеродъ. 397. Сѣроокись углерода. 398. Цианъ. 399. Отношеніе цѣльныхъ соединеній къ ацильнымъ производнымъ углеродистыхъ соединеній. 400. Циановая кислота. 401. Роданъ. 402.

Глава семнадцатая. Кремній. 403—412.

Дауэновъ кремній, 403. Кремниевая кислота. 405. Геологическія реакціи. 407. Глюцидная соединенія кремнія. 408. Кремнистый водородъ. 409. Фтористый кремній. 409. Карборундъ. 412.

Глава восемнадцатая. Боръ. 412—415.

Общи свѣдѣнія. 412. Борная кислота. 413. Другія соединенія бора. 415.

Глава девятнадцатая. Аргонъ, гелій и родственные элементы. 415—418.

Аргонъ. 415. Гелій. 417.

Глава двадцатая. Калий. 418—449.

Общи понятія о халкѣ металловъ, 418. Калий. 419. Калий-ионъ. 420. Открытіе. 421. Растворимость. 421. Отношеніе солей. 422. Теорія равновѣсія растворовъ. 423. Другія реакціи на калий-ионъ. 425. Гидратъ окиси калия. 427. Химическія свойства гидрата окиси калия. 430. Хлористый калий. 431. Бро-

мистый калий, 432. Иодистый калий, 432. Фтористый калий, 432. Хлорноватокислый калий, 433. Хлорнокислый калий, 436. Бромноватокислый калий, 436. Иодноватокислый калий, 436. Углекислый калий, 437. Двууглекислый калий, 439. Сернокислый калий, 441. Падсернокислый калий, 441. Сульфитъ калия, 442. Сернистый калий, 442. Азотнокислый калий, 443. Азотистокислый калий, 446. Силикатъ калия, 446. Кремнефтористо-окислородный калий, 446. Цинкистый калий, 447. Цинкеловокислый калий, 448. Другія соединенія калия, 449.

Глава двадцать первая. Натрій, 450—476.

Общая свѣдѣнія, 450. Металлическій натрій, 451. Натрій-ионъ, 453. Гидратъ окиси натрія, 455. Перекись натрія, 456. Хлористый натръ, 457. Бромистый и иодистый натръ, 459. Бромноватокислый натръ, 461. Хлорноватокислый натръ, 461. Азотнокислый натръ, 461. Азотистокислый натръ, 463. Сернокислый натръ, 463. Кислый сернокислый натръ, 467. Сернистокислый натръ, 467. Сернистый натръ, 467. Серноватистокислый натръ, 468. Углекислый натръ, 469. Фосфорнокислый натръ, 473. Силикатъ натрія, 475. Борнокислый натръ, 475. Уксуснокислый натръ, 476. Соединительная вѣсь натрія, 476.

Глава двадцать вторая. Рубидій, цезій, литій и аммоній, 476—486.

Общая свѣдѣнія, 476. Рубидій и цезій, 477. Литій, 478. Гидратъ окиси литія, 479. Углекислый литій, 479. Нормальный фосфорнокислый литій, 479. Аммоній, 480. Аммоній-ионъ, 481. Гидратъ окиси аммонія, 481. Хлористый аммоній, 482. Бромистый и иодистый аммоній, 483. Азотнокислый аммоній, 483. Азотистокислый аммоній, 483. Фосфатъ аммонія, 483. Углекислый аммоній, 484. Сернистый аммоній, 484.

Глава двадцать третья. Кальцій, 486—507.

Общая свѣдѣнія о щелочноземельныхъ металлахъ, 486. Кальцій, 487. Кальцій-ионъ, 487. Гидратъ окиси кальція и окись кальція, 488. Патронная известь, 489. Углекислый кальцій, 490. Двууглекислый кальцій, 493. Хлористый кальцій, 494. Хлорноватистокислый кальцій и хлорная известь, 495. Бромистый и иодистый кальцій, 497. Фтористый кальцій, 497. Азотнокислый кальцій, 498. Сернокислый кальцій, 498. Сернистый кальцій, 499. Фосфорнокислый кальцій, 500. Апатитъ, 502. Метафосфорнокислый кальцій, 502. Уксуснокислый кальцій, 502. Цинкеловокислый кальцій, 502. Карбидъ кальція, 503. Силикатъ кальція и стекло, 504. Соединительная вѣсь кальція, 507.

Глава двадцать четвертая. Магній, 507—515.

Общая свѣдѣнія, 507. Магній-ионъ, 508. Гидратъ окиси магнія и окись магнія, 509. Хлористый магній, 510. Сернокислый магній, 511. Углекислый магній, 512. Фосфатъ магнія, 513. Сернистый магній, 514. Магнезійные силикаты, 514. Азотистый магній, 515.

Глава двадцать пятая. Стронцій, барій и бериллій, 515—522.

Общая свѣдѣнія, 515. Стронцій, 515. Окись стронція, 516. Гидратъ окиси стронція, 516. Углекислый стронцій, 516. Сернокислый стронцій, 516. Нитратъ стронція, 516. Барій, 517. Окись барія, 517. Сернокислый барій, 518. Углекислый барій, 519. Хлористый барій, 519. Нитратъ барія, 519. Перекись барія, 520. Бериллій, 521. Бериллій-ионъ, 521. Гидратъ окиси бериллія, 521. Общий обзоръ, 522.

Глава двадцать шестая. Алюминій и другіе металлы земель, 522—535.

Общая свѣдѣнія, 522. Алюминій, 523. Алюминій-ионъ, 525. Гидратъ окиси алюминія, 525. Алюминаты, 526. Хлористый алюминій, 528. Бромистый и иодистый алюминій, 528. Фтористый алюминій, 528. Сернокислый алюминій, 529. Квасцы, 529. Силикатъ алюминія, 531. Двойные силикаты алюминія, 532. Другія соли алюминія, 533. Фосфорнокислый алюминій, 533. Ультрамаринъ, 533. Другіе металлы земель, 534.

Глава двадцать седьмая. Желѣзо. 536—559.

Общія свѣдѣнія. 536. Техническое желѣзо. 537. Ионы желѣза. 538. Гидратъ закиси желѣза. 542. Сѣрниокислая закись желѣза. 542. Другія соли закиси желѣза. 544. Гидратъ окиси желѣза. 544. Магнитный желѣзнякъ. 546. Соли окиси желѣза. 547. Брожное и южное желѣзо. 548. Фторное желѣзо. 548. Сѣрниокислая окись желѣза. 548. Радиковое желѣзо. 549. Другія соли окиси желѣза. 550. Фосфорнокислая окись желѣза. 550. Сѣрнистая соединенія желѣза. 552. Желѣзная кислота и ферраты. 551. Цианистыя соединенія желѣза. 552. Желѣзоперодидныя соединенія. 554. Другія комплексныя соединенія. 555. Цинкелѣзнокислыя соли желѣза. 556. Карбонныя желѣза. 557. Каталитическія дѣйствія желѣза. 557. Металлургія желѣза. 558.

Глава двадцать восьмая. Марганецъ. 559—571.

Общія свѣдѣнія. 559. Металлическій марганецъ. 559. Ионъ закиси марганца. 560. Гидратъ закиси марганца. 560. Сѣрниокислый марганецъ. 560. Углекислый марганецъ. 560. Сѣрнистый марганецъ. 560. Борнокислый марганецъ. 561. Соединенія окиси марганца. 561. Перекись марганца. 562. Марганцовистая и марганцовая кислота. 564. Окислительныя и восстановительныя средства. 569. Комплексныя соединенія марганца. 571.

Глава двадцать девятая. Хромъ. 572—580.

Общія свѣдѣнія. 572. Металлическій хромъ. 572. Соединенія закиси. 573. Соединенія окиси. 574. Сѣрниокислый хромъ. 575. Сѣрнистыя соединенія. 575. Кислоты хрома. 576. Хромовокислый калий. 576. Двуххромокислый калий. 577. Свѣточувствительныя смѣси хромовокислыхъ солей. 578. Хлористый хроматъ и хлорохромовая кислота. 579. Пятихромовая кислота. 580.

Глава тридцатая. Кобальтъ и никкель. 580—587.

Металлическій кобальтъ. 581. Силикаты кобальта. 582. Сѣрнистый кобальтъ. 583. Другія соединенія кобальта. 583. Кобальтосодержащія соединенія. 584. Никкель. 585. Карбонильный никкель. 587.

Глава тридцать первая. Цинкъ и кадмій. 588—595.

Цинкъ. 588. Цинкъ-ионъ. 589. Гидратъ окиси цинка. 590. Хлористый цинкъ. 591. Сѣрниокислый цинкъ. 592. Углекислый цинкъ. 592. Сульфатъ цинка. 592. Сѣрнистый цинкъ. 592. Кадмій. 593. Сѣрнистый кадмій. 594.

Глава тридцать вторая. Мѣдь. 595—612.

Общія свѣдѣнія. 595. Мѣдь. 595. Ионы мѣди. 596. Гидраты окиси мѣди. 597. Двухлористая мѣдь. 598. Сѣрниокислая мѣдь. 599. Гальваническія пары. 601. Электрическое напряженіе. 602. Напряженіе паръ. 602. Азотнокислая мѣдь. 604. Углекислая мѣдь. 604. Уксуснокислая мѣдь. 605. Сѣристая мѣдь. 606. Желѣзоперодидная мѣдь. Осмотическое давленіе. 606. Соединенія закиси мѣди. 608. Подхлористая мѣдь. 608. Бромистая мѣдь. 609. Йодистая мѣдь. 609. Роданистая мѣдь. 610. Другія соединенія закиси мѣди. 610. Комплексныя соединенія мѣди. 610. Металлургія мѣди. 611.

Глава тридцать третья. Свинецъ. 612—622.

Общія свѣдѣнія. 612. Свинецъ-ионъ. 613. Хлористый свинецъ. 614. Азотнокислый свинецъ. 614. Сѣрниокислый свинецъ. 614. Хромовокислый свинецъ. 615. Уксуснокислый свинецъ. 616. Углекислый свинецъ. 6. 7. Сѣристый свинецъ. 618. Соединенія четырехзначнаго свинца. 618. Перекись свинца. 618. Свинцовый аккумуляторъ. 620. Металлургія свинца. 622.

Глава тридцать четвертая. Ртуть. 622—637.

Общія свѣдѣнія. 622. Ионы ртути. 624. Соединенія закиси ртути. 625. Сѣрниокислая закись ртути. 625. Хлористая ртуть. 626. Соли окиси ртути. 627. Брожная ртуть. 630. Йодная ртуть. 630. Сѣристая ртуть. 631. Цианистая ртуть. 632. Комплексныя соединенія ртути. 633. Комплексныя аммиачныя со-

единения. 634. Другія комплексныя азотистыя соединенія. 635. Комплексныя соединенія съ сѣрой. 636. Термохимія ртути. 936.

Глава тридцать пятая. Серебро. 637—652.

Общая свѣдѣнія. 637. Серебро-ионъ. 639. Описъ серебра. 640. Азотнокислое серебро. 640. Хлористое серебро. 640. Бромистое серебро. 642. Иодистое серебро. 643. Сѣрниокислое серебро. 645. Углекислое серебро. 645. Сѣрнистое серебро. 645. Цианистое серебро. 645. Комплексныя соли въ гальваническомъ нарѣ. 646. Роданистое серебро. 648. Комплексныя соединенія серебра. 649. Металлургія серебра. 650. Эвтектическія смѣси. 651.

Глава тридцать шестая. Таллій. 652—655.

Общая свѣдѣнія. 652. Соли закиси таллія. 653. Ионъ закиси таллія. 653. Гидратъ закиси таллія. 653. Сульфатъ закиси таллія. 654. Нитратъ закиси таллія. 654. Карбонатъ закиси таллія. 654. Сѣрнистый таллій. 654. Хлористая закись таллія. 654. Бромистый таллій. 654. Иодистый таллій. 655. Фтористый таллій. 655. Гидратъ окиси таллія. 655. Сѣрниокислая окись таллія. 655.

Глава тридцать седьмая. Висмутъ. 655—658.

Общая свѣдѣнія. 655. Висмутъ-ионъ. 656. Хлористый висмутъ. 657. Сѣрнистый висмутъ. 658. Другія соединенія. 658.

Глава тридцать восьмая. Сурьма. 659—666.

Общая свѣдѣнія. 659. Сурьма. 659. Ионы сурьмы. 660. Гидратъ окиси сурьмы. 660. Треххлористая сурьма. 661. Трехбромистая сурьма. 661. Трехиодистая сурьма. 661. Трехфтористая сурьма. 662. Трехсѣрнистая сурьма. 662. Комплексныя соединенія сурьмы. 663. Пятихлористая сурьма. 663. Сурьмяная кислота. 664. Пятисѣрнистая сурьма и сульфосоли сурьмы. 664. Сурьмянистый водородъ. 665. Силаны сурьмы. 666.

Глава тридцать девятая. Мышьякъ. 666—675.

Общая свѣдѣнія. 666. Мышьяковистый ангидридъ. 667. Мышьяковистая кислота. 669. Треххлористый мышьякъ. 669. Трехсѣрнистый мышьякъ. 670. Мышьяковистый водородъ. 672. Соединенія пятизначнаго мышьяка. 673. Пятисѣрнистый мышьякъ. 674. Соединеніе двухзначнаго типа. 675.

Глава сороковая. Ванадій, ніобій, танталъ, галлій и индій. 675—679.

Ванадій. 675. Ніобій и танталъ. 677. Галлій и индій. 678. Галлій. 678. Индій. 679.

Глава сорокъ первая. Олово и родственные металлы. 680.

Общая свѣдѣнія. 680. Ионъ закиси олова. 681. Рядъ окиси олова. 682. Двусѣрнистое олово. 684. Сплавъ олова. 684. Титанъ, германій, цирконій и торій. 685. Титанъ. 685. Азотистый титанъ. 687. Германій. 687. Цирконій. 688. Торій. 689. Азотнокислый торій. 690.

Глава сорокъ вторая. Уранъ, вольфраммъ и молибденъ. 691—699.

Общая свѣдѣнія. 691. Уранъ. 691. Хлористыя соединенія урана. 693. Сѣрнистыя соединенія. 693. Урановые лучи. 694. Вольфраммъ. 696. Хлористыя соединенія вольфрама. 696. Сѣрнистыя соединенія. 696. Молибдитъ. 697. Триокись молибдена. 697. Живныя кислородныя соединенія. 698. Хлористыя соединенія молибдена. 698. Сѣрнистыя соединенія. 699.

Глава сорокъ третья. Золото и платиновые металлы. 699—715.

Общая свѣдѣнія. 699. Золото. 700. Соединенія золота. 701. Хлористое золото. 702. Сѣрнистыя соединенія. 702. Комплексныя соединенія золота. 703. Металлургія золота. 705. Платина. 705. Соединенія платины. 706. Палладій. 711. Иридій. 712. Родій. 713. Осмій и рутеній. 713. Рутеній. 714.

Глава сорокъ четвертая. Выборъ соединительныхъ вѣсовъ и періодическая система. 715—724.

Общая свѣдѣнія. 715. Периодическая система. 716. Нормальный вѣсъ. 716. Атомная теплоспособность. 717. Выводъ. 718. Періодическая система. 719.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

Общая основанія.

Химическія явленія. Предметы и процессы, изъ которыхъ складывается ви́шній міръ человека, составляютъ матеріалъ естествознанія. Въ сущности, мы знаемъ *одно* естествознаніе, охватывающее собой всю сейчасъ названную область, тѣмъ на менше потребность легче ориентироваться въ совокупности знаній уже съ давнихъ поръ заставляла сдѣлать подраздѣленія, соединяя болѣе близкія другъ къ другу, т.-е. болѣе сходящіяся, явленія въ одну группу. Однимъ изъ такихъ подраздѣленій является химія.

Точное опредѣленіе содержанія химіи и отграниченіе ея отъ другихъ сосѣднихъ областей не можетъ быть сдѣлано теперь же, потому что для этого требуется свидѣнія, которыя только-что имѣются въ виду излагать въ этомъ сочиненіи. Впрочемъ, для начинающаго составитъ нѣкоторое облегченіе, если ему указать отличительный признакъ, по которому онъ можетъ узнать большинство химическихъ явленій и такимъ образомъ руководствоваться, на что онъ долженъ прежде всего обращать свое вниманіе.

Во ви́шнемъ мірѣ мы распознаемъ ограниченныя части пространства, отличающіяся отъ смежныхъ съ ними, и называемъ эти различаемые предметы *тѣлами*. Если мы остановимся на какомъ-нибудь опредѣленномъ тѣлѣ, то иногда замѣчаемъ, что оно претерпѣваетъ нѣкоторыя измѣненія, т.-е. мѣняетъ свое отношеніе къ органамъ чувствъ, съ помощью которыхъ мы его познаемъ, а также и свое отношеніе къ окружающей средѣ. Такія измѣненія можно раздѣлить на двѣ большія, правды, не вполнѣ рѣзко различающіяся группы. Они касаются только *одного или нѣкоторыхъ немногихъ отношеній и свойствъ разматриваемого предмета, или же они имѣютъ болѣе глубокій характеръ, такъ что разматриваемое тѣло перестаетъ существовать, какъ таковое, и на мѣсто его появляются новыя тѣла съ новыми свойствами*.

Явленія перваго рода относятся къ области *физики*; явленія втораго рода—къ области *химіи*.

Возьмемъ, на примѣръ, опредѣленное тѣло, скажемъ, кусокъ свѣры. Если мы его толкаемъ, онъ измѣняетъ свое положеніе; онъ движется и

катится по столу. Но при этомъ не измѣняется ни одно изъ его свойствъ; онъ сохраняетъ желтый цвѣтъ, свою форму, свой вѣсъ и т. д. Следовательно, движеніе есть явленіе *физическое*.

Мы можемъ помѣстить кусокъ сѣры въ горячую воду; отъ этого онъ приобретаетъ свойство вызывать въ рукѣ ощущеніе теплоты; другихъ измѣненій мы не обнаруживаемъ. Натираемъ его о сукно, и онъ получаетъ способность притягивать легкіе предметы, какъ куски бумаги, — онъ наэлектризовался. Другихъ измѣненій въ его свойствахъ опять-таки нельзя замѣтить. И эти явленія придется, следовательно, отнести къ области *физики*.

Если мы прикасаемся кускомъ сѣры къ огню, то онъ загорается и начинаетъ горѣть синимъ пламенемъ. При этомъ получается хорошо извѣстный запахъ горящей сѣры и, если горѣніе продолжается нѣкоторое время, сѣра исчезаетъ, — она сгораетъ. Въ этомъ процессѣ измѣняются не только отдѣльныя свойства сѣры, но она исчезаетъ сполна. Что изъ нея получилось нѣчто другое, мы можемъ заключить по тому запаху, который одновременно появился и котораго не было раньше. Следовательно, въ этомъ случаѣ съ сѣрой произошла *химическій* процессъ.

Такіе химическіе процессы мы распознаемъ повсюду въ окружающемъ насъ мірѣ. Горѣніе керосина и стеарина въ нашихъ лампахъ и свѣчахъ, горѣніе угля въ печахъ, превращеніе питательныхъ веществъ въ животныхъ организмахъ, процессы при прорастаніи и ростѣ растений, ржавленіе желѣза, скисаніе молока, тѣніе животныхъ и растительныхъ труповъ и безконечное число другихъ подобнаго рода явленій характеризуются, какъ *химическія*, тѣмъ, что наличныя тѣла исчезаютъ и на мѣсто ихъ появляются новыя съ новыми свойствами. Наука химія ставитъ своей задачей установить законы всѣхъ этихъ явленій.

Опытъ. При описаніи простыхъ явленій, которыми мы сейчасъ занимаемся, приходилось употреблять различныя выраженія и понятія, которыми мы пользуемся ежедневно и поэтому распоряжаемся очень свободно. Между тѣмъ для научныхъ цѣлей полезно довольствоваться какими-нибудь неопредѣленными и произвольными представленіями, которыя мы связываемъ съ такими выраженіями въ обиходной жизни, но необходимо изслѣдовать ихъ содержаніе и точно опредѣлить ихъ значеніе.

Что доступно непосредственно сознанію каждаго человѣка, это — измѣняющіяся состоянія его духа. Мы легко отличаемъ внутреннія явленія отъ внѣшнихъ; первыя зависятъ отъ нашей воли, послѣднія не зависятъ или же только косвенно. Благодаря этой независимости, мы допускаемъ, что событія такого рода обуславливаются чѣмъ-то такимъ, что отличается отъ нашей личности, и называемъ совокупность этихъ вещей внѣшнимъ міромъ.

Всѣ явленія нашей жизни образуютъ рядъ разнообразныхъ состояній или процессовъ, отличающихся другъ отъ друга. Какое-нибудь событіе никогда не повторяется совершенно въ томъ же самомъ видѣ, въ какомъ оно однажды имѣло мѣсто.

Такимъ образомъ, относительно жизни мы оказывались бы въ положеніи путника въ темнотѣ въ совершенно незнакомой ему, непрохо-

димой мѣстности, если бы не было налицо того факта, что существуетъ много событій, повторяющихся, хотя и не вполне, но все же въ болѣе или меньшей степени одинаково. Когда мы пережили цѣлый рядъ такихъ событій, то мы въ состояніи при новомъ наступленіи такого съ вѣроятностью предвидѣть его дальѣйшее теченіе. Если это будетъ событіе, имѣющее вліяніе въ какомъ-нибудь смыслѣ на наше положеніе, мы въ состояніи устроиться по отношенію къ нему такимъ образомъ, чтобы извлечь изъ него максимальную пользу или минимальный вредъ.

Распознаваніе подобнаго рода событій, которыя отчасти повторяются, называютъ *опытомъ*. Опытъ, сдѣловательно, состоитъ въ томъ, что, съ одной стороны, мы улепляемъ себя, при какихъ обстоятельствахъ наступаютъ извѣстные событія, съ другой стороны—запомъ *теченіе* событій или послѣдовательность ихъ отдѣльныхъ стадій.

Понятія и законы природы. Собираніемъ такихъ сходныхъ фактовъ и распознаваніемъ ихъ отличій занимается не только шучка, но и вообще духовная жизнь. Точно такъ же и животное, которое ищетъ защиты отъ непогоды и преслѣдованій въ кустахъ, дѣлаетъ это, потому что оно находило въ сходныхъ случаяхъ сходные результаты. Самая общія такого рода соотношенія выразились въ языкѣ. Каждое существительное, какъ „собака“ или „камень“, означаетъ, что существуетъ длинный рядъ опытовъ, обнаруживающихъ опредѣленные и всегда повторяющіеся сходства. Поэтому слово сѣра не означаетъ, скажемъ, только опредѣленнаго впечатлѣнія, которое я однажды въ опредѣленное время испыталъ, но является результатомъ повторныхъ впечатлѣній, которыя всегда вмѣстѣ позволяли распознавать группу различныхъ признаковъ; совокупность соответственныхъ признаковъ, *исключая несоответственные*, резюмируется заглавъ въ такого рода названіи.

Такъ, при словѣ сѣра я представляю себѣ твердое, желтаго цвѣта вещество, которое можетъ загораться, при не очень высокой температурѣ дѣлается жидкимъ, тонетъ въ водѣ, не растворяется въ ней, и при треніи электризуется. Сдѣловательно, при обрабакованіи названія сѣры принята во вниманіе далеко не вся совокупность всѣхъ свойствъ находящагося предо мной или воображаемаго тѣла. При этомъ я не думаю объ опредѣленной формѣ и величинѣ сѣры; я обозначаю этимъ названіемъ всякій какой угодно величины кусокъ, у котораго я замѣчаю названныя свойства. Не приняты въ расчетъ такіе признаки, какъ величина, вибншій видъ и происхожденіе отдѣльныхъ кусковъ, къ которымъ я прилагаю названіе сѣры; имѣются въ виду только такіи свойства, которыя независимо отъ упомянутыхъ различій называются одинаковыми у всѣхъ кусковъ.

Такое игнорированіе различій у явленій, сходныхъ въ другихъ отношеніяхъ, называется *абстракціей*, и результатъ абстракціи, который въ простѣйшихъ случаяхъ является въ какомъ-нибудь названіе, называется *понятіемъ*.

Одно и то же явленіе можно, очевидно, подвести подъ весьма различныя понятія, смотря по сходствамъ, которыя принимаются во вниманіе. Объемъ понятія или количество отдѣльныхъ явленій, которыя

можно ему подчинить, будетъ тѣмъ больше, тѣмъ меньше число соответствій, о которыхъ идетъ рѣчь. На одномъ крайнемъ концѣ помѣщаются отдѣльныя названія, обозначающія индивидуумы, т.-е. объекты, которые должны быть обозначены, какъ только однократно существовавшіе; здѣсь оказывается самое большое разнообразіе, и общность заключается только въ томъ, что данный объектъ въ теченіе известнаго времени, въ продолженіе своего существованія, постоянно сохраняетъ въ существенныхъ чертахъ одни и тѣ же свойства.

На другомъ крайнемъ концѣ стоятъ такія общія понятія, какъ „вещь“ или „объектъ“, у которыхъ не оттиняется какого-либо другого свойства, кромѣ того, что ихъ можно отличать отъ другихъ предметовъ.

Въ образованіи философскихъ понятій лежитъ важнѣйшая работа науки. А философское понятіе есть такое, которое, охватывая возможно большее число явленій, о каждомъ изъ нихъ въ то же время говоритъ напередъ какъ можно больше опредѣленнаго. Возможность такихъ апіоричныхъ заключеній опредѣляется законами природы.

Время и пространство. Одно изъ первыхъ наблюденій, которое намъ приходится дѣлать, это смѣна дня и ночи. Безпрерывное повтореніе этой смѣны обѣта и мрака въ окружающемъ мірѣ привело, такимъ образомъ, къ одному основному понятію, къ понятію *о времени*. Такъ какъ указанная смѣна совершенно не зависитъ отъ нашей воли, то мы пользуемся ею какъ *объективнымъ* мѣриломъ переживаемыхъ нами событій и относимъ ихъ къ характернымъ моментамъ, которыя даны намъ смѣной дня и ночи.

Для многихъ событій этотъ масштабъ оказывается слишкомъ великъ. Поэтому его дѣлятъ на болѣе мелкія части. 24-ю частью дневнаго и ночнаго періода пользуются подъ названіемъ *часа*, какъ единицей, для цѣлей повседневной жизни. Для научныхъ цѣлей единицей служить, подъ именемъ *секунды*, 3600-я часть часа или 86,400-я часть всего періода.

Опытъ показываетъ намъ далѣе, что безчисленныя различія предметовъ могутъ сказываться *въ одно и то же время*. Существующее здѣсь разнообразіе выливается въ понятіе *о пространствѣ*, въ которомъ совмѣщается все общее и сходное, при помощи котораго можно распределить и охватить одновременно существующее.

Разнообразіе, которое называютъ *пространствомъ*, бываетъ трехъ родовъ и имѣетъ значеніе въ трехъ измѣреніяхъ: длины, ширины и высоты. Пространственные измѣренія производятся или по одному направленію (протяженіе или длина), или по двумъ (плоскость), или, наконецъ, по тремъ (пространство или объемъ).

Единицей протяженія служитъ длина хранищагося въ Парижѣ платинового масштаба. Онъ составляетъ приблизительно 40.000,000-ю часть земнаго меридіана и первоначально долженъ былъ въ точности равняться этой величинѣ; но такъ какъ гораздо точнѣе можно сравнить между собой два масштаба этой длины, нежели опредѣлить отношеніе одного изъ нихъ къ земному меридіану, то благоразумно оставили указанное отношеніе и изготовили большее число подобныхъ масштабовъ и точно сравнили ихъ съ первоначальнымъ.

Эти масштабы сохраняются въ различныхъ пунктахъ земли, такъ что если тому или другому изъ нихъ пришлось бы затеряться, благодаря какой-нибудь случайности, все же сама единица не можетъ быть утрачена.

Эту единицу называютъ *метромъ*; она составляетъ нѣсколько болѣе половины высоты зрѣлаго человека средняго роста. Для научныхъ цѣлей метръ дѣлится на сто частей, называемыхъ *сантиметрами* и для краткости обозначаемыхъ *ст.* Другія дѣленія на дециметры и миллиметры, которыхъ въ одномъ метрѣ заключается десять, соответственно тысяча, цѣлесообразно не употребляются въ наукѣ. Если величины, которыя нужно выразить, значительно болѣе или меньше одного сантиметра, то ихъ пишутъ въ формѣ $m \times 10^n$ ст. Наиболѣе употребительными показателями являются $+5$ и -4 . Длина въ 100.000 сагг. или 10^5 ст. называютъ километромъ. Такимъ образомъ, цѣмеккая миля равняется около 7×10^5 ст. Длина 10^{-2} ст. называется микрономъ; она составляетъ тысячную долю миллиметра и стоитъ на границѣ микроскопической видности; ее обозначаютъ также греческой буквой μ .

Отъ линейной мѣры производится мѣра поверхностей и объемовъ, причемъ квадратъ, равно какъ кубъ, у которыхъ длина сторонъ или реберъ составляетъ сантиметръ, употребляются въ качествѣ единицы поверхностей, соответственно объемовъ. Первый единица называется квадратнымъ сантиметромъ, сокращенно кв. ст., второй кубическимъ сантиметромъ, куб. ст. Для научныхъ цѣлей придерживаются этихъ единицъ; для цѣлей повседневной жизни и даже въ наукѣ пользуются очень часто, въ качествѣ единицы объема, литромъ, сокращенно l , который содержитъ 1000 ст. и равенъ объему куба, у котораго длина ребра 10 ст. ¹⁾

Тѣла и вещества. Во виднѣмъ мірѣ легко можно распознавать предметы, имѣющіе пространственное ограниченіе или форму, такъ какъ они отличаются своими свойствами отъ окружающей среды. Такіе предметы мы называемъ *тѣлами*. Каждое тѣло характеризуется своими свойствами, которыя позволяютъ отличать его отъ окружающей среды.

Представимъ себѣ, что передъ нами положено рядомъ большое число различныхъ тѣлъ и мы сравнили ихъ другъ съ другомъ; тогда мы можемъ различнымъ образомъ поставить ихъ во взаимное отношеніе. Мы можемъ разсматривать ихъ величину и вѣдннй видъ и распредѣлить ихъ по этимъ пространственнымъ свойствамъ. Но можно также, не обращая вниманія на это обстоятельство, принимать въ соображеніе другія свойства.

Если, не касаясь величины и вѣдннго вида тѣлъ, распредѣлить ихъ относительно другъ друга такъ, чтобы тѣла съ сходственными причинами свойствами помѣщены были въ одну и ту же группу, тогда тѣла

¹⁾ Измѣреніе поверхностей и объемовъ съ помощью квадрата и куба далеко не является необходимымъ или единственно возможнымъ; можно было бы, напримеръ, въ качествѣ единицъ пользоваться треугольникомъ и тетраэдромъ, стороны которыхъ 1 ст., кругомъ или шаромъ съ радиусомъ ил. 1 ст. или диаметромъ въ 1 ст. Но, конечно, выборъ квадрата и куба оказывается самымъ цѣлесообразнымъ, такъ какъ онъ допускаетъ наиболѣе легкое вычисленіе содержанія поверхностей и объемовъ на основаніи измѣренныхъ двѣйныхъ величинъ.

называютъ *веществами*. Нанюлокъ, ножь, сверло и разные другіе предметы на перестакъ являются именно такими различными тѣлами. Но если не касаться ихъ внѣшняго вида и разсматривать ихъ съ точки зрѣнія другнхъ, не зависящихъ отъ внѣшней формы свойствъ, то можно назвать ихъ одинаковыми, потому что всѣ они состоятъ изъ одного и того же твердаго, тяжелого и тягучаго матеріала, называемаго сталью. Сталь, слѣдовательно, есть вещество, изъ котораго состоятъ названныя тѣла.

Точно такъ же эти желтые, легко растирающіеся, горячіе блѣдно-голубымъ пламенемъ куски, безразлично, крупны они или мелки, правильной или неправильной формы, каждый назоветъ сѣрой. Сѣра, это— названіе вещества.

Тотъ фактъ, что имѣется довольно большое число названій для различныхъ веществъ, является выраженіемъ общаго наблюденія или естественнаго закона. *Разнообразная неодушевленная тѣла*, подобно животнымъ и растеніямъ, можно распределить въ опредѣленные виды, изъ которыхъ каждый обнимаетъ очень большое число индивидуумовъ или отдѣльных особей съ соответственными свойствами. Хотя количество видовъ у животныхъ и растеній, какъ извѣстно, очень велико, но все же несоразмѣрно меньше, чѣмъ количество индивидуумовъ. Точно такъ же число различающихся по своимъ свойствамъ веществъ, хотя и очень велико, но несравненно меньше числа отдѣльных тѣлъ.

Другимъ выраженіемъ этого факта служитъ то обстоятельство, что въ тѣлахъ существуютъ не всѣ возможные комбинаціи свойствъ, но лишь опредѣленные. Каждая такая дѣйствительно существующая комбинація свойствъ оказывается характерной для извѣстнаго вещества, и то обстоятельство, что существующія въ природѣ тѣла можно распределить въ такія группы или виды вещества, представляетъ важнѣйшій естественный законъ, *основной законъ земли*. Распознаваніе веществъ по ихъ свойствамъ и ихъ взаимнымъ отношеніямъ составляетъ задачу химіи, какъ науки.

Свойства. То, что мы назвали свойствами какого-нибудь опредѣленнаго вещества, можетъ быть крайне разнообразнаго характера. Такъ какъ въ понятіи о веществѣ не принимаются уже въ расчетъ его произвольнаго количество и форма, то ихъ и нельзя указывать въ числѣ свойствъ вещества; величина и форма — присущи опредѣленному тѣлу¹⁾, но не *веществу*.

Напротивъ, свойствами, принадлежащими веществу, являются: цвѣтъ, плотность, сѣктопреломляемость, электропроводность и многія другія. Эти свойства всегда находятся у опредѣленнаго вещества въ

¹⁾ Влѣдствіе, къ сожалѣнію, весьма распространенной неточности въ употребленіи языка, въ учебникахъ и сочиненіяхъ два понятія тѣло и вещество не строго отдѣляются одно отъ другого, но настолько перепутываются, что иногда употребляютъ слово тѣло тамъ, гдѣ подразумѣвается вещество. Описание, въ ролѣ: сѣра—желтаго цвѣта хрупкое тѣло, вмѣсто *вещество*, встрѣчаются очень часто. Въ этомъ учебникѣ будетъ проводиться строгое различіе между обоими понятіями, и остается пожелать, чтобы и общій научный языкъ принялъ въ этомъ отношеніи болѣе прочную форму.

опредѣленномъ видѣ и имѣють опредѣленное значеніе; въ дальнѣйшемъ они будутъ называться просто свойствами вещества.

На ряду съ этимъ бывають еще другія особенности, которыя могутъ обнаруживаться у даннаго тѣла, состоящаго изъ разсматриваемаго вещества; таковы: температура, электрическій зарядъ, давленіе, освѣщеніе и др., которыя мы будемъ называть не свойствами его, а *состояніями*. Они отличаются отъ свойствъ въ собственномъ смыслѣ тѣмъ, что приданы данному тѣлу произвольно или могутъ измѣняться у него, не измѣняя въ то же время вещества, между тѣмъ какъ свойства сохраняются всегда, развѣ только существуетъ вещество. Изъ числа свойствъ вещества, непосредственно доступныхъ наблюденію, будутъ его оптическія свойства, т.-е. его *цвѣтъ* и характеръ отраженія свѣта или его *блескъ*. Такъ, я вижу при первомъ взглядѣ, что мой кусокъ сѣры желтаго цвѣта и что свѣтъ отъ его поверхности отражается слабо.

Напротивъ, что плотность сѣры больше плотности воды, я узнаю только тогда, когда положу кусокъ сѣры въ воду и посмотрю, плаваетъ она или тонетъ; такъ какъ происходитъ послѣднее, то я заключаю, что сѣра плотнѣе воды. Во сколько разъ она плотнѣе, я узнаю только тогда, когда произведу количественный опытъ.

Точно такъ же дѣло обстоитъ съ другими свойствами сѣры; для того, чтобы опредѣлить ихъ, приходится поставить тотъ или иной опытъ. Это значить, что вещество нужно поставить въ опредѣленные условія, отличающія отъ обыкновенныхъ, и опредѣлить, какъ оно ведетъ себя при этихъ новыхъ условіяхъ. Такъ, я узнаю, что сѣра не проводникъ электричества, если кусочекъ сѣры приведу въ соприкосновеніе съ заряженнымъ электроскопомъ и замѣчу, что золотыя листочки не спадаются, или если замыкаю гальваническій элементъ съ электрическимъ звонкомъ и ввожу въ дѣль кусочекъ сѣры и при этомъ звонокъ не звонитъ. Далѣе, если я нагреваю кусокъ сѣры въ пробиркѣ, я узнаю, что при температурѣ не очень высокой сѣра плавится или переходитъ въ жидкое состояніе.

Послѣдній опытъ—плавленіе сѣры—представляетъ переходъ къ нѣлому ряду другихъ свойствъ, которыя характеризуются тѣмъ, что при этомъ самое вещество измѣняется качественно, чего не происходило при первыхъ опытахъ.

Такимъ-то свойствомъ является способность сѣры загораться при нагреваніи на воздухѣ. Смѣшиваемъ затѣмъ немного сѣры съ порошкомъ желѣза, помѣщаемъ смѣсь въ тонкостѣнную, снизу запаянную стеклянную трубочку, пробирку, и нагреваемъ,—тогда замѣчается вѣсзачное воспламененіе; но охлажденіи оказывается, что сѣра и желѣзо исчезли и, вмѣсто нихъ, получилось черное вещество съ совершенно другими свойствами.

Такіе процессы, при которыхъ вещества исчезаютъ и возникаютъ другія, мы уже отмѣтили, какъ *химическія*, въ отличіе отъ *физическихъ*, при которыхъ вещества продолжаютъ существовать. Такимъ образомъ, мы будемъ раздѣлять свойства даннаго вещества на физическія и химическія. Первые можно наблюдать, когда вещества не измѣняются, послѣднія же обнаруживаются, когда вещества превращаются въ другія.

* Иногда задают вопрос относительно такихъ процессовъ, какъ плавленіе при повышенной температурѣ или раствореніе въ какомъ-нибудь растворителѣ; слѣдуетъ ли ихъ разсматривать какъ физическіе или какъ химическіе? Такъ какъ ничего существеннаго не связано съ рѣшеніемъ этого вопроса и такъ какъ онъ имѣетъ значеніе лишь только по отношенію къ произвольной систематикѣ, то споръ относительно его является безцѣльнымъ. Придерживаясь даннаго выше опредѣленія, мы увидимъ, что сбра съ своими свойствами во всякомъ случаѣ исчезаетъ, если, натрѣвая или обрабатывая растворителемъ, перевести ее въ жидкое состояніе. Слѣдовательно, она претерпѣваетъ химическое измѣненіе. Но такъ какъ охлажденіемъ или испареніемъ растворителя очень легко получить сбру въ твердомъ видѣ со всѣми ея свойствами, то многіе обозначали эти измѣненія, какъ физическія. Но и вообще возможно даже химически измѣнившееся вещество получить обратно, хотя иногда и путемъ сложныхъ пріемовъ, изъ вновь образовавшихся. Такимъ образомъ, вообще удобнѣе будетъ причислять указанныя измѣненія къ химическимъ¹⁾.

Однородныя вещества и смѣси. Если въ повседневной жизни для характеристики вещества пользуются доступными шѣльными чувствами свойствами, позволяющими различать лишь грубые отщѣлки, задача химіи заключается въ возможно точномъ опредѣленіи всѣхъ свойствъ, которые могутъ быть использованы для характеристики вещества въ указанномъ смыслѣ. Такое опредѣленіе, однако, возможно лишь въ томъ случаѣ, если въ каждой частицѣ вещества оказываются въ точности тѣ же самыя свойства, что и во всѣхъ остальныхъ частяхъ. Разсматривая, напримеръ, кусокъ гранита, мы легко убѣждаемся въ томъ, что этотъ камень состоитъ изъ отдѣльныхъ частицъ, обладающихъ различными свойствами. На ряду съ бѣлыми, очень твердыми зорнами, оказываются другія, менѣе твердыя, красноватаго цвѣта, и среди нихъ еще блестящія, довольно мягкіе дыточки. Опредѣленіе свойствъ такого тѣла дало бы различные результаты, смотря по тому, какой кусочекъ подвергался изслѣдованію.

Въ химическомъ смыслѣ, слѣдовательно, мы не можемъ называть гранитъ веществомъ; напротивъ, *это — смѣсь различныхъ веществъ*. Въ качествѣ признака вещества, въ химическомъ смыслѣ, мы должны будемъ требовать, чтобы оно во всѣхъ его отдѣлимыхъ²⁾ частяхъ обнаруживало *одинаковыя* свойства. Такія вещества называютъ *однородными* или *гомогенными*, и согласно этому химіи есть ученіе объ *однородныхъ* или *гомогенныхъ* веществахъ. Какъ ни просто кажется это понятіе, однако, потрачено много времени, цѣлыми столѣтіями, пока оно не было разработано съ достаточной ясностью, и прошлое исторіи химіи, какъ науки, можно охарактеризовать, какъ исторію стремленій уяснить это понятіе. Затрудненіе, въ сущности, лежало въ томъ, что недостаточно ясно отличали другъ отъ друга *смѣси* и *однородныя* вещества и поэтому

1) Почти всѣми принято для плавленія обратное. *Ред.*

2) Механически или физически (например, испареніемъ или диффузіей), но не химически. *Ред.*

не замѣчали тѣхъ законностей, которыя свойственны послѣднимъ и не свойственны первымъ.

Точность закона свойствъ. Можно придать гораздо болѣе опредѣленную форму тому признаку, что сѣра плотнѣе воды и что она плавится при умѣренномъ нагреваніи, если показать, во сколько разъ плотность сѣры больше плотности воды и при какой температурѣ наступаетъ плавленіе сѣры.

Подобнымъ образомъ много другихъ свойствъ, веществъ, а именно физическихъ, можно выразить въ опредѣленной мѣрѣ, и возникаетъ вопросъ, какимъ образомъ относятся различныя пробы одного и того же вещества при количественномъ опредѣленіи ихъ свойствъ?

Можно было бы думать, что вещества въ этомъ случаѣ относятся подобно видамъ животныхъ или растений. Различныя особи одного вида, напримѣръ, домашней мыши, хотя и похожи другъ на друга по величинѣ, волосистому покрову, цвѣту, вышности и т. д., но по своимъ тождественны; напротивъ, по своимъ свойствамъ въ извѣстныхъ предѣлахъ онѣ отличаются другъ отъ друга. Точно такъ же можно было бы предполагать, что различныя пробы одного и того же вещества обнаруживаютъ хотя и близкія значенія своихъ свойствъ, но что значенія эти не вполнѣ постоянны, а колеблются въ извѣстныхъ предѣлахъ.

Многочисленныя изслѣдованія, произведенныя въ этомъ направленіи, показали, что законъ свойствъ вещества имѣть *точное значеніе*, а не только приблизительное, *что, следовательно, извлеченныя свойства различныя пробы одного и того же вещества не только приближенно, но и въ точности тождественны.*

* Необходимо тотчасъ же, съ особеннымъ удареніемъ, указать, что нельзя придавать абсолютнаго значенія этому закону. Абсолютное никогда не можетъ служить предметомъ опытнаго изученія, и такимъ образомъ вообще является не допустимымъ примѣненіе слова абсолютный къ какому-нибудь эмпирическому отношенію. Напротивъ, смыслъ выраженія тотъ, что произведенныя до сихъ поръ экспериментальныя наблюденія не могли показать никакихъ отклоненій, которыя лежали бы за предѣлами возможныхъ погрѣшностей наблюденія. Дѣло въ томъ, что каждое измѣреніе оказывается точнымъ лишь до извѣстнаго предѣла, и какія бы заключенія ни выводились на основаніи измѣреній, они могутъ имѣть значеніе не далѣе этого предѣла. Такимъ образомъ, можно измѣрить и плотность сѣры лишь съ ограниченной точностью и, находя ее одинаковой у разныхъ кусковъ, можно утверждать, что она одинакова до указаннаго предѣла. Смыслъ выраженія, что свойства какой угодно пробы вещества одинаковы, только такой, что въ предѣлахъ до сихъ поръ достигнутыхъ погрѣшностей не было найдено отклоненій.

* Точность, съ которой опредѣлена величина, должна всегда выражаться въ доляхъ ея значенія, а не въ именованныхъ числахъ. Если при измѣреніи длины возможная ошибка достигаетъ 0,1 см., то это можетъ выражать большую или малую точность, смотря по тому, велико или мало разстояніе. Если разстояніе въ 20 метровъ измѣрено до 0,1 см., то это измѣреніе очень точно, потому что погрѣшность

составляет по меньшей мѣрѣ $\frac{1}{20000}$ значенія. Наоборотъ, если разстоянiе въ три сантиметра извѣстно съ такимъ предѣломъ погрѣшности, то точность измѣренiя незначительна, потому что погрѣшность можетъ составить $\frac{1}{30}$ измѣреннаго значенiя.

Чистыя вещества и растворы. Противъ сейчасъ сказаннаго закона можно, пожалуй, сдѣлать возраженiе, что, напримѣръ, для вещества, обозначаемаго названiемъ *вода*, хотя вообще и находятъ согласныя свойства, по различнымъ видамъ воды (вода источниковъ, дождевая, рѣчная, морская) обнаруживаютъ тѣмъ не менѣе замѣтныя различiя въ своихъ свойствахъ. Между тѣмъ эти различiя принадлежатъ не *водѣ*, но другимъ веществамъ, примѣшивающимся къ водѣ изъ окружающей среды, въ которой она находится. Съ помощью простаго приѣма можно отдѣлать воду отъ этихъ примѣсей. А именно, если нагреванiемъ превратить эти различные образцы воды въ паръ, а паръ охлажденiемъ снова перевести въ жидкую воду, то изъ всѣхъ нихъ получается чистая вода съ совершенно одинаковыми свойствами. „Загрязненiя“ съ своей стороны остаются въ сосудахъ, изъ которыхъ испарилась вода.

Подобнымъ образомъ, относятся все другiя вещества, которыми занимается химiя. Надлежащей обработкой, неодинаковой въ зависимости отъ природы вещества, удается освободить ихъ отъ могущихъ быть примѣсей, и тогда они обнаруживаютъ совершенно одинаковыя свойства независимо отъ ихъ происхожденiя.

Отъ раиѣе упомянутаго случая механической смѣси, каковы грапитъ, нечистая вода отличается въ одномъ важномъ пунктѣ. Въ то время, какъ у грапита составныя части смѣси можно различать уже простымъ глазомъ, и у другихъ смѣсей, кажущихся однородными для невосторужнаго глаза, они различаются подъ микроскопомъ, въ нечистой водѣ, какъ, напримѣръ, это оказывается въ прозрачной морской водѣ, невозможно видѣть примѣсей. Самыя сильныя микроскопы позволяютъ видѣть лишь прозрачную воду, и даже нѣтъ никакого другаго средства обнаружить какiя-либо пространственно различаемыя составныя части. Поэтому, хотя морская вода представляетъ и однородное вещество, по не единичное вещество въ смыслѣ химическомъ. Дѣло въ томъ, что морская вода только-что указаннымъ, простымъ способомъ испаренiя можетъ быть раздѣлена на чистую воду и соль. Первая имѣетъ совершенно одиѣ и тѣ же же свойства, какъ и великая другая чистая вода.

Такiя вещества, которыя по нѣхъ частяхъ однородны, по не индивидуальны или не чисты, въ только-что разясненномъ смыслѣ, называются *растворами*. Отъ чистыхъ веществъ они отличаются прежде всего тѣмъ, что хотя ихъ свойства въ томъ или другомъ случаѣ очень похожи, но все же различаются на измѣримыя величины. Эти различiя могутъ принимать всевозможныя значенiя въ извѣстныхъ предѣлахъ, и, благодаря этому, растворы возможно отличать отъ индивидуальныхъ веществъ. Они могутъ быть приготовлены изъ индивидуальныхъ веществъ путемъ смѣшенiя въ какихъ угодно отношенiяхъ (въ извѣстныхъ предѣлахъ) и ихъ свойства постепенно измѣняются съ измѣненiемъ отношенiя веществъ въ смѣси.

Дальнейшія различія выдвигаются, когда будутъ подробно разсмотрѣны законы, которымъ подчиняются индивидуальныя (однородныя) вещества или вещества въ химическомъ смыслѣ.

Сколько свойствъ нужно для характеристики вещества? Такъ какъ число различныхъ свойствъ, присущихъ данному веществу, весьма велико, и, съ другой стороны, двѣ вещи должны быть обозначены веществомъ одинаковыми только въ томъ случаѣ, если онѣ во всѣхъ своихъ свойствахъ вполне тождественны, то, повидимому, задача испытанія двухъ веществъ—одинаковы они или нѣтъ, представляется невыполнимой. Тѣмъ не менѣе химикъ обыкновенно съ достовѣрностью опредѣляетъ вещества послѣ испытанія нѣкоторыхъ немногихъ свойствъ.

Устранить это затрудненіе стало возможно благодаря выше (стр. 5) указанному основному закону химіи. Въ примѣленіи къ настоящему вопросу этотъ законъ можно формулировать слѣдующимъ образомъ: *если два вещества оказываются совершенно тождественными по некоторымъ немногимъ свойствамъ, они будутъ тождественны такъ же и по всемъ остальнымъ свойствамъ.*

* Этотъ законъ, подобно всѣмъ другимъ законамъ природы, является лишь обобщеніемъ наблюденныхъ фактовъ. Онъ не предписываетъ, что должно быть, но лишь говоритъ, какъ обстоитъ дѣло. Поэтому даже не совсемъ годится заимствованное изъ правовыхъ отношеній выраженіе „законъ“ для подобнаго рода закономѣрностей въ являющихся природы, и можно употреблять его безъ упрека только въ такихъ случаяхъ, когда разъ навсегда разъяснено только-что указанное различіе между закономъ природы и правовымъ закономъ.

* **Индукція.** Общее количество случаевъ, подчиняющихся естественному закону, можно, очевидно, раздѣлить на двѣ части: одну небольшую, охватывающую изслѣдованные случаи, и другую очень большую, куда относятся случаи, еще не подвергавшіеся испытанію. Дѣло въ томъ, что невозможно предпринять полного разрѣшенія задачи, провѣрить законъ на всѣхъ случаяхъ, изъ которыхъ онъ вообще находитъ примѣненіе, потому что такая работа оказалась бы чересчуръ колоссальной.

Въ дѣйствительности даже не ощущается надобности въ такомъ всеобъемлющемъ испытаніи, потому что изъ того факта, что законъ оказался справедливымъ во всѣхъ случаяхъ, которые приходилось наблюдать, можно заключить съ большою долей вѣроятности, что и въ случаяхъ, которые въ будущемъ придется изслѣдовать, законъ точно такъ же будетъ сохранять свое значеніе. Эта вѣроятность становится тѣмъ больше, чѣмъ больше изслѣдовано случаевъ, и чѣмъ независимѣе выбраны случаи, подвергавшіеся изслѣдованію.

Когда достигнута известная степень вѣроятности для общаго значенія соотношенія, тогда принято разсматривать его, какъ естественный законъ. Между тѣмъ только-что описанная исторія происхожденія такого закона обуславливаетъ то, что съ нимъ не связать характеръ *необходимости*, а всегда возможно, что послѣ многихъ подтвердившихся случаевъ могутъ быть найдены и такіе, которые не подчиняются закону. Какъ приходится поступать въ такихъ случаяхъ, будетъ разъяснено

позднѣе. Но пока будемъ держаться того взгляда, что все законы природы представляютъ вѣроятныя заключенія, выведенныя изъ опыта.

Такія заключенія называютъ *индуктивными*, и методъ, путемъ котораго они пріобрѣтаются—*индукціей*. Вся совокупность естественныхъ наукъ построена изъ такихъ индуктивныхъ умозаключеній.

Иногда чувствуется потребность поставить естественныя законы на болѣе неизблемую почву, чѣмъ заключеніе по аналогіи на основаніи опыта, такъ какъ при этомъ нѣтъ никакой гарантіи отъ противорѣчиваго случая. Между тѣмъ эта почва все-таки оказывается самой надежной, какую только вообще удавалось найти, потому что изслѣдователь, благодаря постоянной связи съ опытомъ, гарантированъ отъ опасности, вмѣсто дѣйствительныхъ отношеній, выставить произведеніе мысли, которое, хотя бы и было послѣдовательно до послѣдней степени, но заключаетъ въ себѣ возможность отклоненія отъ дѣйствительныхъ отношеній. А естественнаго имѣть задачу представлять не возможныя, но дѣйствительно существующія отношенія, и оно можетъ оставаться вѣрнымъ такой задачѣ только благодаря непосредственной и непрерывной связи съ опытомъ.

Признаки веществъ. Количество различныхъ видовъ свойствъ, которыя можно измѣрять или наблюдать, очень велико и безпрестанно возрастаетъ съ прогрессомъ науки. Если бы даже задача химіи заключалась въ изслѣдованіи *всехъ* доступныхъ свойствъ *всехъ* веществъ, то все же, понятно, существуетъ различіе въ степени важности, которую представляетъ знаніе различныхъ свойствъ. Особенно для начальнаго введенія въ науку нужно ограничить задачу.

Поэтому мы будемъ подробнѣе разсматривать лишь немногія свойства,—ровно столько, сколько необходимо сначала для достаточной характеристики различныхъ веществъ и для выясненія отношеній, существующихъ между ними.

Цвѣтъ. Наиболѣе очевидное и легче всего наблюдаемое свойство вещества представляеть его *цвѣтъ*. Поэтому онъ является очень важнымъ признакомъ и указывается при всякомъ описаніи.

Цвѣтъ тѣла обуславливается тѣмъ, что отъ падающаго бѣлаго свѣта, въ которомъ мы наблюдаемъ тѣло, часть лучей поглощается, тогда какъ другая проходитъ черезъ него. Поглощаются, главнымъ образомъ, лучи определенной длины волны или цвѣтности, а потому прошедшій черезъ тѣло свѣтъ становится бѣднѣе этими лучами. Цвѣтъ, который получается, если отнять у бѣлаго свѣта определенныя лучи, называютъ *дополнительными* къ этимъ лучамъ, а именно слѣдующимъ цвѣтамъ соответвуютъ дополнительные:

красному	зеленый
оранжевому	синій
желтому	фіолетовый.

Если поглощается какой-нибудь одинъ изъ шести, то появляется рядомъ съ нимъ указанный дополнительный цвѣтъ. Отношеніе *взаимное*: если вещество поглощаетъ голубой, то оно кажется оранжеваго цвѣта, а если поглощаетъ оранжевый, то оно оказывается синяго цвѣта.

Названные цвѣта представляютъ лишь большія группы; въ дѣйствительности имѣется неограниченное количество цвѣтовъ и ихъ дополнительныхъ.

Такъ какъ количество поглощеннаго свѣта возрастаетъ съ толщиной слоя, черезъ который проходитъ свѣтъ, то интенсивность или сила окраски, въ которой лягается вещество, зависитъ отъ условій, которыя представляются прохожденію свѣта, и оно оказывается тѣмъ слабѣе окрашено, чѣмъ толще слой.

Это явленіе удобно показать, если помѣстить какую-нибудь цвѣтную жидкость въ клинообразный стеклянный сосудъ (рис. 1). Если держать сосудъ противъ свѣта, то можно замѣтить не только усиленіе цвѣта съ толщиной слоя, но часто даже измѣненіе въ характерѣ его.

* Тонкій слой раствора хромовыхъ квасцовъ кажется зеленымъ; толстый слой, черезъ который пропускается яркій свѣтъ, оказывается краснымъ.

У жидкостей и газовъ толщина слоевъ опредѣляется формой сосудовъ; у *твердыхъ тѣлъ*, напротивъ, величиной кусковъ; если въ такой кусокъ входитъ свѣтъ, то, претерпѣвая отраженіе отъ задней по-



Рис. 1.

верхности, выходитъ по другому направленію. Поэтому, если разсматривать болѣе значительное число положенныхъ другъ на друга кусковъ, то въ результатѣ получается цвѣтъ (отраженный свѣтъ) ихъ приблизительно одинаковій съ окраской, которую приобретаетъ свѣтъ при прохожденіи черезъ кусокъ, толщиной равной двойному поперечнику одного куска (проходящій свѣтъ).

* Отсюда происходитъ, что прозрачныя цвѣтныя вещества кажутся тѣмъ свѣтлѣе, чѣмъ меньше кусковъ, на которые его можно раздѣлить; поэтому необходимо при характеристикахъ цвѣта вещества обращать вниманіе на это обстоятельство.

* Кристаллы мѣднаго купороса—темно-синяго цвѣта; при растираніи въ ступѣ они становятся тѣмъ свѣтлѣе, чѣмъ мельче ихъ истереть. Оранжево-красные кристаллы двухромовислаго калия при растираніи становятся желтыми.

Помимо того свѣта, который выходитъ изнутри тѣла и измѣняется вслѣдствіе поглощенія некоторой его части, въ глазъ попадаетъ еще другая часть свѣта, непосредственно отбрасываемая отъ поверхности тѣла. Эта часть—неодинакова, смотря по природѣ вещества; у прозрачныхъ тѣлъ она незначительна, тогда какъ у металловъ очень велика. Отъ этого зависитъ *блескъ*. Въ химіи онъ не играетъ очень важной роли; руководствуются въ качествѣ признака блескомъ очень сильно отражающихъ металловъ вслѣдствіе ихъ очевидной особенности.

Агрегатныя состоянія (Fогшарт). Другое, очень важное свойство вещества заключается въ характерѣ выполненія пространства. Различаютъ *газы, жидкости и твердыя тѣла*, и обнаруживающіяся здѣсь различія опредѣляютъ названіемъ агрегатнаго состоянія. Хотя это названіе пользуется широкимъ распространеніемъ, тѣмъ не менѣе оно мало подходитъ сюда, такъ какъ заключаетъ въ себѣ существенный недостатокъ: оно выражаетъ взглядъ на строеніе тѣла, — взглядъ, который не является результатомъ опыта, но только *предположеніемъ*. Это предположеніе заключается въ томъ, что тѣла сложены изъ очень мелкихъ частицъ, и что отъ характера этого сложения или „агрегации“ зависятъ свойства твердаго, жидкаго и газообразнаго состоянія.

Совершенно не касаясь вопроса о большей или меньшей вѣроятности этого предположенія, нецѣлесообразно вносить такую неопредѣленность въ характеристику фактическихъ отношеній. Какъ бы наука ни относилась къ этому предположенію, оно нисколько не касается эмпирическихъ свойствъ твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ тѣлъ.

Поэтому въ нашей книгѣ будетъ употребляться терминъ, совершенно независимый отъ какого-либо изъ такихъ допущеній; будемъ говорить просто состоянія (Fогшартен) веществъ. Агрегатное состояніе и просто состояніе, следовательно, значить одно и то же ¹⁾.

Три состоянія означаютъ, какимъ образомъ тѣла выполняютъ пространство. Твердое тѣло имѣетъ опредѣленную форму и соотвѣтственно этому опредѣленный объемъ.

Жидкое тѣло не имѣетъ опредѣленной формы, но опредѣленный *пространственный размѣръ*. Поэтому оно заполняетъ сосудъ, въ которомъ заключается, только въ размѣрѣ этого объема. Подъ влияніемъ силы тяжести поверхность жидкостей, если она не ограничена неподвижными стѣнками, приближается къ горизонтальной плоскости.

Газы не имѣютъ ни собственной формы, ни собственного пространственнаго размѣра. Они сплошь наполняютъ всѣй сосудъ, какой имъ представляется въ распоряженіе.

Всѣ эти отношенія подчиняются, кромѣ того, особымъ законамъ, которые придется излагать позднѣе въ болѣе удобномъ мѣстѣ.

Обыкновенно очень легко опредѣлить, пользуясь только что указанными признаками, будетъ ли вещество твердое, жидкое или газообразное. Если тѣло, положенное на плоскость, сохраняетъ свою форму, значить, оно твердое; если распределяется, образуя сверху ограничивающую плоскость, значить, оно жидкое; если оно ни съ какой стороны не обнаруживаетъ собственныхъ границъ, то оно — газъ. Правда, существуютъ переходы между тремя состояніями, представляющіе иногда затрудненіе при опредѣленіи; однако, такіе случаи встрѣчаются не очень часто, такъ что пока можно не касаться ихъ подробнаго разсмотрѣнія.

¹⁾ Авторъ книги предлагаетъ новый терминъ Fогшарт, изъ Fогшартен Aggregatzustand. Этотъ терминъ мы не переводимъ въ точности, а потому пропускаемъ разсужденія автора относительно его стилистическихъ преимуществъ. Для русскаго читателя представляетъ удобство остаться при прежнемъ терминѣ „состояніе“.

Гед.

Данное тѣло сохраняетъ состояніе, которое оно въ данное время имѣетъ, не при всѣхъ обстоятельствахъ. Такимъ обстоятельствомъ является температура, отъ которой зависитъ состояніе. А именно здѣсь имѣетъ значеніе общій законъ, что при повышеніи температуры твердое вещество становится жидкимъ или газообразнымъ; жидкое можетъ быть газообразнымъ, а не обратно. Напротивъ, при пониженіи температуры, изъ газовъ могутъ получаться жидкости или твердые тѣла, изъ жидкостей—твердые тѣла.

Въ то время, какъ послѣдовательность въ такомъ смыслѣ оказывается непрерывной, жидкое состояніе не представляетъ собой безусловно необходимой промежуточной стадіи между газообразнымъ и твердымъ. Напротивъ, нередко бывають случаи, когда твердые тѣла при повышеніи температуры переходятъ непосредственно въ газы, и газы, при охлажденіи, непосредственно въ твердые тѣла.

Законы, которыми подчиняются указанные превращенія, будутъ разсмотрѣны позднѣе.

Заключеніе. Такимъ образомъ, нами выяснено понятіе *о веществе*. Этимъ названіемъ обозначаются тѣ классы, по которымъ можно распределить мертвые тѣла на основаніи ихъ свойствъ. Опытъ учитъ, что встрѣчающіяся въ природѣ или искусственно приготовленныя тѣла можно раздѣлить въ такіе классы, что всѣ отдѣльныя тѣла, принадлежащія къ одному классу, обладаютъ одними и тѣми же свойствами. Подъ свойствами въ этомъ смыслѣ нужно понимать только такія, которыя произвольно не могутъ быть приданы или отняты у тѣлъ, но по существу связаны съ ними. Опытъ учитъ далѣе, что различныя тѣла, принадлежащія къ одному и тому же классу или состоящія изъ одного и того же вещества, по своимъ свойствамъ не только приблизительно, но и вполне сходны между собой, такъ что опредѣливши въ одной пробѣ значеніе какого-либо свойства, можно ожидать встрѣтить его во всѣхъ другихъ пробахъ того же самаго вещества.

Вѣстествознательный законъ, на основаніи котораго тѣла можно распределить по такимъ классамъ съ совершенно положительными существенными свойствами, является основнымъ закономъ химіи.

Для того, чтобы тѣло подчинялось этому закону, оно должно быть *однороднымъ*, т. е. не должно быть механической смѣсью различныхъ находящихся рядомъ веществъ. Въ такомъ случаѣ законъ, хотя и сохраняетъ свое значеніе, однако, не для смѣси, но, разумѣется, для отдѣльныхъ веществъ, изъ которыхъ состоитъ смѣсь.

Далѣе, бывають тѣла, которыя, видимо, не подчиняются этому закону, хотя въ нихъ нельзя признать механической смѣси. Эти тѣла съ помощью простыхъ средствъ можно разделить на вещества, которыя подчиняются закону. Они называются *растворами*. Растворы отличаются отъ чистыхъ веществъ тѣмъ, что могутъ состоять изъ двухъ или нѣсколькихъ составныхъ частей, взятыхъ въ какомъ угодно отношеніи (въ известныхъ предѣлахъ), и ихъ свойства постоянно измѣняются съ измѣненіемъ состава.

По основному закону, существенныя свойства различныхъ пробъ одного и того же вещества вполне согласуются и отличаются отъ

свойствъ другихъ веществъ. Поэтому, для того, чтобы опредѣлить, состоятъ ли два различныхъ тѣла изъ одного и того же вещества, достаточно большей частью доказать, что они согласуются относительно нѣкоторыхъ немногихъ свойствъ.

ГЛАВА ВТОРАЯ.

Законы сохранения массы и энергии.

Измѣненія вѣса при химическихъ процессахъ. Если изъ безчисленныхъ химическихъ явленій, ежедневно совершающихся вокругъ насъ, мы выберемъ нѣкоторые, чтобы подробнѣе рассмотреть ихъ, то намъ прежде всего бросаются въ глаза *количественнымъ измѣненіемъ* наличныхъ веществъ, участвующихъ въ химическихъ процессахъ. При горѣнн стearина свѣчей или керосина въ лампахъ кажется, что эти вещества совершенно исчезаютъ; дерево или уголь, сгорающіе въ печи, оставляютъ послѣ себя въ видѣ золы только $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{10}$ часть своего вѣса. Съ другой стороны, фабрикантъ сѣрной кислоты на каждый килограммъ сѣры, превращаемой въ сѣрную кислоту, получаетъ около трехъ килограммовъ этого вещества. Такимъ образомъ, съ химическими процессами связаны измѣненія вѣса, и является вопросъ, нельзя ли сдѣлать какого-либо обобщенія относительно этихъ измѣненій?

Только-что указанные примѣры, повидному, приводятъ лишь къ тому заключенію, что при химическихъ процессахъ могутъ имѣть мѣсто какъ увеличенія, такъ и уменьшенія вѣса; но для рѣшенія вопроса эти случаи неудобны. Дѣло въ томъ, что вои эти процессы совершаются при свободномъ сообщеніи съ окружающей ихъ средой, именно съ воздухомъ, и поэтому не даютъ возможности установить точнаго баланса. Для достиженія послѣднато пужа производить опыты въ замкнутомъ пространстве.

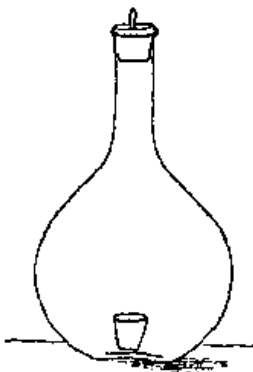


Рис. 2.

Опыты. Въ большой круглой колбѣ изъ тонкаго стекла (рис. 2), на подставкѣ изъ асбеста, помѣщается записочка съ небольшимъ количествомъ фосфора. Фосфоръ представляетъ собой вещество, которое

можно заставить горѣть уже при незначительномъ повышеніи температуры. Колба, предварительно закрытая пришлифованной пробкой, въ точности уравнивается на вѣсахъ, затѣмъ нагрѣваютъ то мѣсто, гдѣ лежитъ фосфоръ, и послѣдній сейчасъ же, загорается. Спустя нѣкоторое время онъ гаснетъ; колба при этомъ наполняется густымъ бѣ-

лымъ дымомъ. Если, по охлажденіи, колбу помѣстить на вѣскъ, то не обнаруживается измѣненія вѣса ни въ ту, ни въ другую сторону.

* Необходимо передъ взвѣшиваніемъ, дать колбѣ охладиться. До тѣхъ поръ, пока она еще нагрѣта, она нагрѣваетъ также окружающій воздухъ, а онъ въ силу своего поднятія также нѣсколько поднимаетъ колбу вверхъ. Поэтому она оказывается болѣе легкой.

* При постановкѣ количественныхъ опытовъ всегда являются подобнаго рода побочныя обстоятельства, такъ или иначе влияющія на выводъ. Если имѣется въ виду получить точный результатъ, необходимо знать эти побочныя обстоятельства и устранить ихъ влияние, или же, если это невозможно, принимать ихъ въ расчетъ. Въ этихъ побочныхъ обстоятельствахъ, особенно и заключается трудность точныхъ измѣреній, и только путемъ всесторонняго эмпирическаго наблюденія, которое приобрѣтается постановкой опытовъ по возможности при различныхъ условіяхъ, достигаютъ такого умѣнья управлять влияющими, что становится возможнымъ добиться точныхъ измѣреній. Выполненіе самаго измѣренія представляется, въ противоположность этому, болѣе частю дѣломъ простымъ.

Только-что описанный фактъ, что при горѣніи въ замкнутомъ пространствѣ обпій вѣсъ не измѣняется, несмотря на то, что одни вещества исчезаютъ, а другія образуются, имѣетъ общее значеніе. Какія бы вещества при такихъ условіяхъ ни сгорали, никогда не претерпѣваютъ измѣненія вѣса.

Этотъ законъ не ограничивается также одними явленіями горѣнія, но вообще приложимъ ко всѣмъ химическимъ процессамъ. Для поясненія можно произвести слѣдующію опыты.



Рис. 3.

Въ коническую колбу съ широкимъ горломъ (Эрленмейеровская колба) помѣщается широкая пробирка (рис. 3). Берутъ два вещества, вступающія въ химическое взаимодействіе при соприкосновеніи, одно въ конической колбѣ, другое въ пробиркѣ, такъ что оба оказываются изолированными; тщательно закупориваютъ колбу, опредѣляютъ ее вѣсъ, и затѣмъ, наклонивши колбу, заставляютъ оба вещества придти ко взаимное соприкосновенію. Тогда наступаетъ химическій процессъ, обыкновенно сопровождающійся нагрѣваніемъ. Если, по охлажденіи, аппаратъ снова поставить на вѣскъ, то вѣсъ его оказывается неизмѣненнымъ ¹⁾.

1) Въ числѣ веществъ, вызывающихъ химическіе процессы, которые можно назвать по рѣзкимъ измѣненіямъ, можно воспользоваться слѣдующими, болѣе частью въ концентрированныхъ растворахъ: углекислый калий и хлористый кальцій (бѣлый осадокъ), азотнокислое серебро и кали (темно-бурый осадокъ), треххлористая сурьма и сѣрнистая натръ (оранжевый осадокъ), окись цинка и соляная кислота (прозрачный растворъ), азотнокислое серебро и желѣзный купоросъ (выдѣленіе металлическаго серебра), іодистый водородъ и іодно-

* Другая форма постановки этого опыта показана на рис. 4. Она удобнее, но зато требует специального изготовления двухколпчатого стеклянного сосуда, тогда как вещи, нужные для первой формы опыта, имѣются въ продажѣ.

* Опытъ получаетъ еще болѣе наглядную форму, если приготовить два аппарата приблизительно одной величины, одинаковой вмѣстимости и одинакового вѣса и привести во взаимное равновѣсіе на вѣсахъ, прибавивши потребный добавочный вѣсъ.

* Такое расположение опыта имѣетъ, особенное преимущество въ томъ, что поднятіе, испытываемое всѣми предметами отъ воздуха, отъ котораго они кажутся тѣмъ легче, чѣмъ больше вѣсятъ, вытѣсняемый воздухъ, уравнивается съ обѣихъ сторонъ. Благодаря этому, возможная измѣненія въ плотности воздуха остаются безъ всякаго вліянія на равновѣсіе, такъ какъ колебанія въ поднятій на обѣихъ сторонахъ вѣсовъ происходятъ въ одинаковомъ размѣрѣ. При точныхъ измѣреніяхъ такого рода всегда примѣняется этотъ или подобный ему искусственный приемъ.



Рис. 4.

Если хотятъ предупредить возможное выдѣленіе образовавшихся веществъ черезъ края пробки, то нагрѣваютъ горло сосуда до тѣхъ поръ, пока не размягчится стекло, растягиваютъ обѣ части, причѣмъ соединительная часть вытягивается въ узкую трубку, и, въ концѣ-концовъ, ее зажимаютъ. Въ такомъ случаѣ содержимое вполне замкнуто стекломъ, и не остается

никакой опасности, чтобы какое-нибудь вещество могло улетѣть. Въ прежнее время такой способъ называли герметическимъ запоромъ, по имени Гермеса Триемгиттоса, мифическаго химика древности. Въ настоящее время обыкновенно говорится: запаковать въ стеклянную трубку.

Сохраненіе вѣса. Совокупность только-что изложенныхъ отношеній можно обобщить въ законъ сохраненія вѣса, который говоритъ, что ни при какомъ химическомъ процессѣ общій вѣсъ участвующихъ веществъ не измѣняется, что этотъ вѣсъ, следовательно, сохраняется.

Неизвѣстно также ни одного физическаго процесса, который вызывалъ бы такое измѣненіе. Законъ сохраненія вѣса имѣетъ, следовательно, общее значеніе.

Вѣсъ даннаго тѣла выражаетъ силу, съ которой тѣло стремится приблизиться къ землѣ. Она измѣняется въ зависимости отъ географической широты и отъ высоты мѣста надъ уровнемъ моря, но подчиняется при этомъ закону, въ силу котораго она измѣняется въ одинаковомъ отношеніи для всѣхъ тѣлъ. Такимъ образомъ, если вѣса двухъ тѣлъ равны въ какомъ-нибудь одномъ мѣстѣ, то это равенство соблюдается также во всѣхъ другихъ мѣстахъ. Отношенія какихъ-либо вѣ-

ватая кислота (выдѣленіе іода), хлорал-гидратъ и ѣдкое кали (образование двухъ жидкостей).

совъ являются, слѣдовательно, постоянными и совершенно не зависятъ отъ вѣста.

Масса тѣла пропорціональна вѣсу. Какія угодно тѣла одинаковаго вѣса имѣютъ также одинаковыя массы, и если различны ихъ вѣса, то они относятся другъ къ другу такъ же, какъ и ихъ массы. Такъ какъ отношенія какихъ угодно вѣсовъ не зависятъ отъ вѣста, то массы тѣлъ при всѣхъ обстоятельствахъ относятся, какъ ихъ вѣса.

Если связать этотъ законъ съ закономъ сохранения вѣса при всѣхъ процессахъ, то выходитъ, что и *общая масса какой-нибудь системы не измѣняется ни при какомъ процессѣ, совершающемся внутри этой системы.*

Часто оба эти закона обозначаютъ, какъ законъ сохранения матеріи, понимая подъ словомъ матерія довольно неопредѣленнымъ образомъ нечто такое, чему присущи всѣ свойства тѣлъ. Благодаря этой неопредѣленности понятія о матеріи, и въ соответствующій законъ вкрадывается неопредѣленности, которая не лежитъ въ его природѣ и дѣлаетъ его содержаніе болѣе неяснымъ, чѣмъ это есть въ дѣйствительности. Поэтому мы будемъ придерживаться болѣе точной формы закона, которая обнимаетъ и вѣсъ, и массу.

Нѣкоторыя механическія понятія. Работа. Хотя вычисленіе понятій о массѣ и вѣсѣ относится къ физикѣ и поэтому они предполагаются извѣстными, но въ интересахъ дальнѣйшихъ химическихъ разсужденій не лишнимъ будетъ изложить въ краткихъ чертахъ наиболѣе важное относительно ихъ.

Чтобы произвести пространственныя измѣненія у тѣлъ, необходимо сдѣлать нѣкоторое усиліе или, какъ мы называемъ, *работу*. Это усиліе или работа зависитъ отъ массы тѣла и перемѣны мѣста, о которой идетъ рѣчь. Простѣйшіи случаи представляютъ движенія вблизи поверхности земли.

Если для оцѣнки работы я пользуюсь напряженіемъ моихъ мускуловъ, то оказывается слѣдующее. Чтобы поднять данное тѣло, мнѣ нужно произвести работу, которая тѣмъ больше, чѣмъ больше высота, на которую приходится поднимать тѣло. Напротивъ, поднятіе на одинаковыя послѣдовательныя высоты требуетъ всегда одинаковой работы. Далѣе, работа зависитъ отъ природы тѣла, а именно возрастаетъ съ его вѣсомъ.

Соответственно этимъ отношеніямъ мы опредѣляемъ работу, какъ величину, которая пропорціональна высотѣ h , на которую тѣло поднимается, и его вѣсу w . Величина, пропорціональная двумъ другимъ, пропорціональна ихъ *произведенію*. Если A работа, то соответственно этому мы пишемъ $A = wh$, принимая факторъ пропорціональности равнымъ единицѣ.

* Иногда является вопросъ, „дѣйствительно ли“ работа измѣряется этимъ произведеніемъ? Такой вопросъ былъ бы умѣстенъ, если бы сама работа была уже опредѣлена какимъ-нибудь другимъ путемъ. Но въ данномъ случаѣ этого нѣтъ, и самое понятіе о работѣ только-что приходится устанавливать. Слѣдовательно, намъ представляется свободный выборъ назвать работою какую-нибудь подобную функцію. Нельзя признать ии

одну изъ нихъ неправильной или правильной, но онѣ представляютъ лишь различную степень цѣлесообразности, которая обнаруживается въ большей или меньшей простотѣ соответствующаго закона. Вышеуказанное опредѣленіе работы оказалось изъ всѣхъ возможныхъ, наиболее цѣлесообразнымъ.

Если мы поднимаемъ камень, то производимъ надъ нимъ работу или сообщаемъ ему работу. Съ другой стороны, поднятый камень, если онъ падаетъ, можетъ сообщить работу другимъ тѣламъ. Въ такомъ случаѣ онъ теряетъ работу, и для того, чтобы перевести его въ прежнее положеніе, нужно снова сообщить ему работу. Поэтому мы можемъ разсматривать работу, какъ бы связанной съ нашимъ камнемъ въ измѣняющемся количествѣ, и будемъ принимать въ расчетъ полученіе и отдачу ея со знакомъ плюсъ или минусъ при этой величинѣ, какъ и всякую другую прибыль и потерю. Положительными мы называемъ количества работы, которыя получаютъ разсматриваемое тѣло, отрицательными же тѣ, которыя теряеть.

Законъ сохранения работы. Въ физикѣ описываются разнообразныя простыя машины, каковы: рычагъ, наклонная плоскость, блокъ, воротъ и т. д., которыя всѣ обладаютъ такимъ свойствомъ, что даютъ возможность передавать работу съ одного мѣста на другое. Если такая машина находится въ движеніи (для наглядности мы разсматриваемъ рычагъ съ грузомъ), то въ одномъ мѣстѣ онъ получаетъ работу, а въ другомъ отдаетъ. Опытъ показываетъ, что во всѣхъ этихъ машинахъ, безразлично, какъ бы онѣ ни были устроены, произведенная работа никогда не бываетъ больше затраченной; та и другая одинаковы.

Если мы считаемъ затраченную работу положительной, а произведенную—отрицательной, то во всѣхъ машинахъ, слѣдовательно, сумма обѣихъ равна нулю.

Этотъ законъ можно выразить такимъ образомъ, что данное количество работы не можетъ быть ни увеличено, ни уменьшено машинами, что оно сохраняется постояннымъ. Существуетъ, такимъ образомъ, общій законъ сохранения работы.

Возможность высказать такой простой законъ, опредѣляя вышеуказаннымъ образомъ (стр. 19) работу, представляетъ самое существенное основание для выбора этого опредѣленія.

Если мы только-что выраженный законъ испытаемъ эмпирически, то найдемъ большое число случаевъ, которые, повидимому, находятся въ противорѣчій съ нимъ. Мы можемъ безпрестанно наблюдать, что работа исчезаетъ, между тѣмъ какъ вмѣсто нея не обнаруживается другой работы. Работа, затраченная при заводѣ часовъ, перестаетъ существовать по прекращеніи хода, и мы должны затратить новую работу, чтобы пустить ихъ въ ходъ.

Мы знаемъ также, что часы въ этомъ отношеніи крайне различны. Обыкновенные стѣнные часы приходится заводить ежедневно; болѣе совершенныя при одинаковыхъ гиряхъ и при одинаковой высотѣ завода, слѣдовательно, при одинаковой работѣ, будутъ идти недѣлю, и въ настоящее время имѣются въ продажѣ часы, которые отъ одного завода идутъ болѣе года. Совершенствуя механизмъ, потери работы можно,

следовательно, сделать все меньше и меньше и, если представить, что усовершенствование продолжается беспредельно, тогда потери работы приближаются к нулю.

Только-что выраженный закон имеет значение исключительно в приращении к *идеальнымъ машинамъ*, т.е. такимъ, въ которыхъ не происходитъ никакихъ потерь работы. Такимъ образомъ, онъ представляетъ собой *предельный законъ*, къ которому действительныя явленія, хотя и приближаются, но который никогда на самомъ дѣлѣ не выполняется. Устапавливать такой законъ, который никогда не соблюдается, мы въ правѣ потому, что размѣры отклоненія отъ закона могутъ быть сделаны сколь угодно малыми, следовательно, не представляютъ ничего существенно важнаго, тогда какъ выводенное на основаніи закона равенство работъ есть отношеніе, къ которому въ большей или меньшей степени могутъ приближаться всѣ машины.

Въ установкѣ этого закона мы узнаемъ методъ абстракціи, описанный на стр. 3 и 4. Отвлекаясь отъ неправильныхъ и сколь угодно малыхъ отклоненій, мы имѣемъ возможность придти къ весьма простымъ отношеніямъ.

Вопросъ о томъ, что дѣлается съ работой, которая терится въ несовершенныхъ машинахъ, будетъ подробно разбираться поздѣе.

Энергія движенія. Помимо только-что описанныхъ случаевъ, въ которыхъ работа терится благодаря одному обстоятельству, называемому треніемъ, бывають случаи, когда работа исчезаетъ, между тѣмъ какъ о треніи не можетъ быть и рѣчи, и когда потери нельзя сделать произвольно малыми. Это происходитъ, напримѣръ, когда мы заставляемъ падать какое-нибудь тяжелое тѣло. При этомъ оно расходуетъ столько работы, сколько соотвѣтствуетъ высотѣ паденія, но одновременно съ этимъ оно приняло другое состояніе, обладая нѣкоторой скоростью.

Въ силу этого состоянія, оно можетъ опять производить работу. Это можно видѣть на маятникѣ, у котораго чечевица, поднявшись на известную высоту, при паденіи теряетъ на пути работу, приобретаая въ то же время скорость. Достигнувъ самаго нижняго положенія, она проходитъ черезъ него и, въ то время, какъ поднимается, приобретаетъ работу, по вмѣстѣ съ тѣмъ ея скорость убываетъ и, когда она сдѣлается равной нулю, маятникъ опять достигъ той же самой высоты, на которой онъ находился первоначально. Въ дальнѣйшемъ, процессъ непрерывно повторяется.

Это описаніе также имеетъ значеніе лишь въ идеальномъ предѣльномъ случаѣ, когда треніе доведено до минимума. Привѣсивая шарики на чрезвычайно тонкихъ кварцевыхъ нитяхъ въ возможно разрѣженномъ пространствѣ, можно осуществить маятники, которые отъ одного толчка совершали нѣсколько тысячъ колебаній.

Эти процессы можно, очевидно, понимать такимъ образомъ, что при опусканіи маятника работа превращается въ нѣчто другое, что во второй періодъ колебанія маятника можетъ обратно превращаться въ работу. И притомъ въ идеальномъ предѣльномъ случаѣ эти взаимныя превращенія происходятъ въ совершенствѣ.

Такъ какъ опытъ далѣе показалъ, что существуетъ еще много другихъ превращеній работы въ нѣчто другое, что въ свою очередь можно превратить въ работу, то целесообразно ввести для обозначенія этого нѣчто одно общее названіе. Мы называемъ это нѣчто *энергіей* и подводимъ подъ это понятіе также и работу. Поэтому энергіей будетъ работа и все другое, что можетъ происходить изъ работы и снова превращается въ работу. Есть также особая, превращаемая въ работу *энергія гравитативная*.

Тѣло, при паденіи теряющее работу, вслѣдствіе этого, обладаетъ движеніемъ; движеніе можно производить только путемъ затраты работы или вообще энергіи. Особый родъ энергіи, которая здѣсь возникаетъ, можно назвать *энергіей движенія*.

Движеніе измѣряется скоростью. Скорость же равняется отношенію пройденнаго разематриваемымъ тѣломъ пути къ потребному для этого времени. Единицы, въ которыхъ можно измѣрять обѣ эти величины, мы уже имѣли въ своемъ распоряженіи (стр. 4 и 5); это—сантиметръ и секунда. Этими устанавливается также единица скорости; такую единицу представляетъ скорость, при которой одинъ сантиметръ проходитъ въ одну секунду; это будетъ, приблизительно, скорость бѣгущаго жука.

Такимъ образомъ, если измѣримъ при движеніи пространство s , пройденное въ теченіе времени t , то скорость опредѣляется частнымъ $v = s/t$.

Масса. Самый грубый опытъ учить, что, затрачивая одну и ту же работу, нельзя вызвать одинаковую скорость у разныхъ угодно тѣлъ. Напротивъ, скорость, которую получаютъ, скажемъ, брошенный камень при одинаковомъ усилии, тѣмъ меньше, тѣмъ больше самый камень. Такимъ образомъ, энергію движенія нельзя также измѣрять одной скоростью; сюда входитъ еще одинъ факторъ, который возрастаетъ съ величиной тѣла. Мы называемъ этотъ факторъ *массой*.

Соотношенія между работой, массой и скоростью при превращеніи работы въ энергію движенія можно очень хорошо изслѣдовать на машинѣ Атвуда. Она состоитъ изъ двухъ одинаковыхъ по вѣсу тѣлъ, которыя при помощи нити подвѣшены на легкомъ подвижномъ блоку. Когда одно тѣло поднимается, то другое опускается ровно настолько же, поэтому сумма произведенной и затраченной работъ при этомъ равно нулю. Теперь, прибавляя съ одной стороны небольшой грузъ, производятъ извѣстную работу этой системы, и послѣ того, какъ грузъ упалъ на нѣкоторое разстояніе, его опять отнимаютъ, причемъ оказываются слѣдующія соотношенія.

Если назвать одинаковыми двѣ такія массы, которыя, благодаря одной и той же работѣ, приобретаютъ одну и ту же скорость, то сложеніемъ такихъ одинаковыхъ массъ можно получать какія угодно кратныя ихъ и, слѣдовательно, измѣрять массы. Если брать различныя массы и измѣрять скорости, которыя получаютъ при затратѣ одной и той же работы, то найдемъ, что скорости не просто обратно пропорціональны массамъ, какъ можно ожидать, но *квадраты* скоростей обратно пропорціональны массамъ, или произведенія изъ массъ и квадратовъ скоро-

стей оказываются равными для равных работ. Для различных работ эти произведения пропорциональны работам.

Называя, следовательно, массу m и скорость, какъ прежде, v , находимъ выраженіе mv^2 , пропорціональное работѣ, которую получило движущееся тѣло и превратило въ энергію движенія. Если A работа, то это отношеніе представляется уравненіемъ $A = kmv^2$, гдѣ k коэффициентъ, зависящій отъ выбора единицъ.

Единицы. Въ напемъ распоряженіи еще нѣтъ единицы работы, равно какъ и единицы массы, а пока только единица скорости. Можно, следовательно, установить еще или единицу массы, или единицу работы.

Какъ сейчасъ увидимъ, массу легко сохранять и сравнивать съ другими массами. Напротивъ, гораздо затруднительнѣе сохраненіе и измѣреніе работы опредѣленной величины. Поэтому условились установить единицу массы произвольно. Для этой цѣли служить хранящійся въ Парижѣ кусокъ платины, который, благодаря свойствамъ своего матеріала и тщательности сохраненія, представляетъ наибольшую гарантію противъ измѣненій. И, подобно единицѣ длины, приготовивши многочисленныя точныя копіи изъ такого же точно матеріала, единицу массы гарантировали отъ случайной утраты.

Единицейъ массы служить не самъ платиновый кусокъ, масса котораго называется *килограммомъ*, но тысячная доля этой массы, которую называютъ *граммомъ*. сокращенно гр. Эта масса почти-что равна массѣ одного кубическаго сантиметра воды при 4°C .

Въ уравненіи $A = kmv^2$ остается еще опредѣлить факторъ k . По причинамъ, входящихъ въ разъясненіе которыхъ здѣсь не мѣсто, принимають этотъ факторъ равнымъ $1/2$, такъ что точное выраженіе уравненія $A = 1/2 mv^2$.

Этимъ, прежде всего устанавливается единица энергіи движенія. Если граммъ движется со скоростью одного сантиметра въ секунду (сокращенно *ст/сек*), то энергія движенія равна $1/2 \cdot 1 \cdot 1^2 = 1/2$. *Единица энергіи движенія* равняется, следовательно, удвоенной величинѣ противъ взятаго случая (1 гр.—со скор. 1 сек.). Изъ уравненія $A = 1/2 mv^2$ *единица работы* равна удвоенной работѣ, получаемой изъ энергіи движенія одного грамма, скорость котораго 1 ст/сек. Такую единицу называютъ *эргъ*.

Если мы измѣряемъ въ только-что установленныхъ единицахъ какъ работу, такъ и энергію движенія, то опытъ показываетъ, что при превращеніи работы въ энергію движенія и обратно ровно столько исчезаетъ одной, сколько возникаетъ другой, и что, такимъ образомъ, сумма обѣихъ является постоянной. *Следовательно, для этихъ двухъ формъ энергіи вѣстны имѣетъ силу также законъ сохраненія.*

Вѣсъ и масса. Послеъ того, какъ установлена единица работы, можно опредѣлить факторы, изъ которыхъ она состоитъ. Для такого процесса, когда тяжелое тѣло движется по направленію линіи паденія, ее можно опредѣлить, какъ произведеніе изъ вѣса и пройденнаго пути. Конечно, можно производить работу не только въ этомъ случаѣ, но еще и во многихъ другихъ. Вѣсь они согласуются въ томъ, что въ качествѣ одного фактора работы выступаетъ протяженіе или путь, по которому

разематриваемому тѣлу приходится перемѣщаться. Другой факторъ получаетъ вообще названіе *силы*. Такимъ образомъ, сила оказывается именно тѣмъ, гдѣ невозможно произвести измѣненіе положенія тѣла безъ затраты работы.

Такъ какъ единица работы сейчасъ была установлена, и единица пути, какъ разстоянія, опредѣляется сантиметромъ, то болѣе не остается свободнаго выбора единицы силы; лучше сказать, такой единицей будетъ сила, производящая на единицѣ пути единицу работы или 1 эргъ.

Съ помощью такого опредѣленія мы тотчасъ же можемъ вычислить, какова будетъ величина силы тяжести. Какъ мы упоминали, она измѣняется въ зависимости отъ широты; при средней широтѣ ея размѣры таковы, что одинъ граммъ, падающій на одинъ сантиметръ, получаетъ скорости 44,26 ст/сек. Если j —вѣсъ одного грамма, то работа, производимая при движеніи на 1 ст., равна $j \times 1$ и она должна равняться полученной энергіи движенія, а именно $j = \frac{1}{2} \times 1 \times 44,26^2 = 980$. Сила тяжести составляетъ 980, следовательно, почти въ тысячу разъ больше единицы силы.

Между силой тяжести и массой тѣлъ существуетъ одно весьма замѣчательное отношеніе, которое экспериментально находитъ свое выраженіе въ томъ очень хорошо извѣстномъ фактѣ, что всѣ тѣла, крупныя и мелкія, падаютъ одинаково быстро. Правда, это также лишь предѣльный законъ, такъ какъ онъ соблюдается только тогда, когда исключено сопротивленіе воздуха, тѣмъ не менѣе это условіе можно выполнить въ экспериментальной обстановкѣ съ весьма большимъ приближеніемъ.

Мы видѣли, что квадратъ скорости, которую приобретаетъ тѣло подъ вліяніемъ извѣстной работы, обратно пропорціоналенъ движущейся массѣ (стр. 23). Если, следовательно, двѣ различныя массы (что бываетъ при свободномъ паденіи), падая на одинаковомъ разстояніи, получаютъ одинаковыя скорости, то это можетъ случиться только тогда, когда работы относятся между собой, какъ массы. И такъ какъ разстоянія въ обоихъ случаяхъ равны, то отсюда слѣдуетъ, что *силы* должны относиться, какъ массы. Силами въ этомъ случаѣ мы называемъ вѣсы; *потому вѣсы у тяжельшихъ тѣлъ относятся, какъ массы*.

Въ формулахъ имѣемъ слѣдующее. Пусть будутъ двѣ массы m_1 и m_2 ; падая на одинаковыя разстоянія s , онѣ приобретаютъ согласно опыту одинаковыя скорости s . Работы, которыя въ обоихъ случаяхъ превращаются въ энергію движенія, составляютъ, если w_1 и w_2 выражаютъ вѣсы двухъ тѣлъ, $w_1 s$ и $w_2 s$, соответствующія имъ энергіи движенія равняются $\frac{1}{2} m_1 s^2$ и $\frac{1}{2} m_2 s^2$. Изъ двухъ уравненій $w_1 s = \frac{1}{2} m_1 s^2$ и $w_2 s = \frac{1}{2} m_2 s^2$, раздѣливъ одно на другое, получаемъ $w_1/m_1 = w_2/m_2$ или $w_1/w_2 = m_1/m_2$ —только-что высказанное положеніе.

Не слѣдуетъ принимать этотъ выводъ за что-то „само собой понятное“; это не только само собой понятно, но и просто *исполнимо*, т. е. еще мы не знаемъ, отчего зависитъ такая удивительная пропорціональность. Дѣло касается постояннаго отношенія между двумя совершенно разнородными величинами. Массы ничего непосредственно общаго съ вѣсами не имѣютъ; дѣло въ томъ, что онѣ собственно являются мѣриломъ для энергіи движенія, которую несетъ въ себѣ тѣло при из-

вѣстной скорости (стр. 22), тогда какъ вѣсъ—это силы, подѣ влияніемъ которыхъ тѣла стремятся приблизиться къ землѣ и которая находятъ свое выраженіе во всемірномъ тяготѣніи.

Вѣсы. Пользуясь общей пропорціональностью между массами и вѣсами, мы можемъ измѣрять однѣ при помощи другихъ. Если мы возьмемъ единицу вѣса такимъ образомъ, чтобы она равнялась вѣсу, который имѣетъ единица массы, то измѣренье вѣса будетъ давать непосредственно числовое значеніе массы. Это будетъ въ томъ случаѣ, если мы приложимъ вѣсъ одного грамма за единицу вѣса, какъ вообще это и дѣлается.

Кромѣ грамма, встрѣчаются еще его кратныя и дроби. Изъ нихъ наиболѣе употребительны килограммъ, равный 1000 и 10^3 гр. и миллиграммъ или 10^{-3} гр. Другія величины (декаграммъ = 10 гр. гектограммъ = 100 гр., дециграммъ = 0,1 гр., сантиграммъ = 0,01 гр.) применяются рѣдко и въ научномъ обиходѣ вообще не должны бы появляться.

Для химика не представляютъ особеннаго интереса вопросы, сколько энергии движенія воспринимаетъ его объектъ при определенной скорости

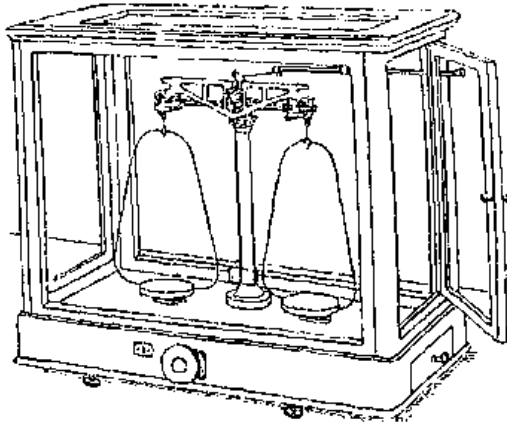


Рис. 5.

(масса) и какое давленіе оказываетъ она на свою подставку (вѣсъ). Поэтому необходимо разъяснить, почему вѣсы съ полнымъ правомъ могутъ быть обозначены, какъ важнѣйшій инструментъ научной химіи.

Когда мы покупаемъ вещества, напримѣръ, уголь или ницелой продуктъ, для химическихъ цѣлей, что, правда, дѣлается по вѣсу, тѣмъ не менѣе ни масса, ни вѣсъ этихъ вещей не представляютъ для насъ какого-либо непосредственнаго интереса. Рѣшающимъ моментомъ является то обстоятельство, что *химическая инертность*, именно питательное достоинство или получаемая при горѣніи теплота, *въ свою очередь пропорциональна массѣ и вѣсу*. Такимъ образомъ, въ массѣ и вѣсѣ мы имѣемъ мѣрило для количества химическихъ дѣйствій, которыя въ состояніи производить тѣла, и если хотимъ узнать размѣры химическихъ дѣйствій, то опредѣляемъ вѣсъ. Какъ устанавливается такое соотношеніе въ отдѣльныхъ случаяхъ, будетъ разъяснено позднѣе.

* Вѣсы химика (рис. 5) представляютъ собой рычагъ съ двумя равными плечами. Взвѣшиваніе состоитъ въ томъ, что заставляютъ дѣй-

ствовать на одинъ конецъ рычага то тѣло, которое нужно взвѣсить, а на другомъ концѣ оказываютъ противодействие различными опредѣленными грузами, пока не наступитъ равновѣсія, т.-е. пока рычагъ не наклоняется ни въ ту, ни въ другую сторону. Тогда оба вѣса равны, и по количеству извѣстныхъ положенныхъ грузовъ опредѣляется неизвѣстный вѣсъ тѣла.

* Употребляемые въ общепити вѣсы отличаются отъ тѣхъ, которые служатъ для научныхъ цѣлей, существеннымъ образомъ только чувствительностью. Въ то время, какъ обыкновенные килограммовые вѣсы еще позволяютъ узнать разницу въ одинъ граммъ, но уже не могутъ показывать десятой доли грамма, самые лучшіе научные вѣсы при нагрузкѣ въ одинъ килограммъ позволяютъ еще отличать сотую долю миллиграмма, слѣдовательно, 0,00001 гр. Такимъ образомъ, первые даютъ предѣлъ ошибки въ 0,001, послѣдніе въ 0,00000001. Поэтому послѣдніе въ такомъ же самомъ отношеніи точнѣе допускаютъ и опредѣленіе отношенія вѣсовъ и массы.

* Это повышеніе чувствительности вѣсовъ достигается тѣмъ, что сопротивленія движенію, лежащаго въ треніи, дѣлаются возможно малыми. Ось, около которой совершается колебаніе коромысла вѣсовъ, образуетъ тонкое остріе, сдѣланное изъ твердой стали или агата, и покоится на гладкой подставкѣ изъ твердаго камня. Равнымъ образомъ и оси, на которыхъ привѣшены чашки для помѣщенія грузовъ и взвѣшиваемыхъ тѣлъ, образуютъ острія, лежаща на гладкихъ поверхностяхъ. Три острія должны быть параллельны другъ другу и лежать въ одной плоскости.

* Для того, чтобы острія не слишкомъ быстро изнашивались, они должны касаться подставокъ только въ то время, когда вѣсы находятся въ дѣйстви. Поэтому у каждыхъ хорошихъ вѣсовъ есть приспособленіе для „арретированія“. Оно устроено такимъ образомъ, что, поворачивая головку или кольчатую рукоятку, отнимаютъ отъ концовъ острія сперва чашки, а потомъ коромысло отъ его подставки. При такомъ положеніи вѣсовъ разновѣсы и т. д. помѣщаются на чашки; затѣмъ медленно „освобождая“ вѣсы, можно видѣть, въ какомъ направленіи вѣсы колеблются, и, слѣдовательно, нужно ли увеличивать или уменьшать количество разновѣсовъ.

* Такъ какъ химическіе вѣсы средняго достоинства еще могутъ показывать 0,0001 гр., то необходимо было бы имѣть разновѣсы соответствующихъ малыхъ размѣровъ для того, чтобы производить взвѣшиванія. Такіе разновѣсы очень неудобны для манипулированія и поэтому у химическихъ вѣсовъ дѣлается другое приспособленіе для опредѣленія мельчайшихъ нагрузокъ. Коромысло, начиная отъ середины до конца острія, раздѣлено на десять частей, и имѣется приспособленіе для того, чтобы разновѣсъ въ 0,01 гр., имѣющій форму и названіе рейтера, помѣщать на какомъ угодно мѣстѣ коромысла. По закону рычага, разновѣсъ дѣйствуетъ пропорціонально разстоянію отъ оси колебанія. Если, слѣдовательно, помѣстить, напримѣръ, рейтеръ, удаливши отъ оси на $\frac{3}{10}$ длины коромысла, то онъ дѣйствуетъ какъ 0,003 гр. и каждая десятая коромысла соответствуетъ одному миллиграмму.

* Соответственно этому при взвѣшиваніи вѣсъ тѣла уравниваются съ помощью разновѣсовъ только до 0,01 гр. и затѣмъ передвигаютъ рейтеръ, пока не наступитъ полное равновѣсіе. Тогда десятая и сотая дѣленія коромысла будутъ показывать миллиграммы и ихъ десятая доли, которыя нужно прибавить къ разновѣсамъ.

* Наступленіе равновѣсія наблюдаютъ по соединенному съ коромысломъ указателю, который движется передъ шкалой. Такъ какъ хорошіе вѣсы не успокаиваются, но очень долго колеблются въ ту и другую сторону подобіе маятника, то наблюдаютъ самую крайнюю положенія указателя или „размахи“ и берутъ изъ нихъ среднее значеніе.

* Для окончанія взвѣшиванія пѣтъ нужды окончательное уравниваніе производить передвиженіемъ рейтера, какъ это было сейчасъ принято ради лениности. Напротивъ, пользуются тѣмъ фактомъ, что измѣненія среднего положенія пропорціональны отклоненіямъ вѣса. Если разъ навсегда опредѣлено измѣненіе среднего положенія, связанное съ измѣненіемъ вѣса въ одинъ миллиграммъ, то стоитъ только перемѣстить рейтеръ на слѣдующее полное дѣленіе коромысла, чтобы по отклоненію наблюдаемаго теперь среднего положенія отъ того, какое соответствуетъ не нарушеннымъ вѣсамъ или нулевому положенію, можно было вычислить доли миллиграмма, которыя привели бы вѣсы въ окончательное равновѣсіе.

Плотность и протяженность. Только-что разсмотрѣнныя вспомогательныя средства для опредѣленія и измѣренія массъ и вѣсовъ составляютъ основу опредѣленія одного важнаго свойства, которое принадлежитъ всѣмъ веществамъ и которымъ, благодаря значительному различію его значеній для различныхъ веществъ, пользуются въ самыхъ широкихъ размѣрахъ для отличія и характеристики веществъ. Это свойство выражается или *плотностью* или *протяженностью*.

При опредѣленіи понятія о „веществахъ“ мы умышленно старались не принимать во вниманіе ихъ массу (стр. 5); то же самое касается и пространства, которое занимаетъ данный кусокъ вещества. Но такъ какъ обѣ эти величины измѣняются одновременно и въ одинаковой степени, то *отношеніе* ихъ даетъ опредѣленное свойство вещества, которое по общему закону должно имѣть всегда одно и то же значеніе для данного вещества при данныхъ условіяхъ.

Если обозначить массу опредѣленной пробы вещества черезъ m , а пространство, которое она занимаетъ, или объемъ, черезъ w , то можно составить два выраженія m/w и w/m . Первое (масса въ единицѣ объема) называютъ *плотностью* или *удѣльнымъ вѣсомъ*, второе (объемъ единицы массы) называютъ *удѣльнымъ объемомъ*; мы будемъ называть его *протяженностью* (Räumlichkeit).

Въ нашемъ распоряженіи уже имѣются единицы, которыми измѣряются эти величины; единица вѣса—граммъ и единица объема—кубическій сантиметръ. Такъ какъ масса выражается тѣмъ же самымъ числомъ, что и вѣсъ, то плотности равняется вѣсу тѣла въ граммахъ, дѣленному на объемъ въ кубическихъ сантиметрахъ; отсюда происходитъ обозначеніе удѣльнаго вѣса. Протяженность имѣетъ обратное значеніе.

Если плотность назовем d и протяженность r , то получается соотношение $d = 1/r$, $r = 1/d$.

Обыкновенно из этих двух выражений отдается предпочтение плотности, потому что при разсмотрѣніи какого-нибудь тѣла мы сначала оцѣниваемъ на глазъ его объемъ и, только взявши его въ руки, доходимъ до оцѣнки его вѣса; поэтому непроизвольно относятъ вѣсъ къ объему, а не объемъ къ вѣсу. Для научныхъ цѣлей применяютъ съ большимъ удобствомъ обратное отношеніе. Дѣло въ томъ, что масса представляетъ неизмѣнную величину тѣла, тогда какъ объемъ зависитъ отъ давленія и температуры. Но рациональнѣе относить измѣняющіяся величины къ постояннымъ, а не наоборотъ.

Соотвѣтственно общепринятому обыкновенію, между прочимъ, и въ этой книгѣ на первомъ мѣстѣ будутъ указываться плотности.

Измѣреніе плотности и протяженности. Для опредѣленія отношенія между пространствомъ и массой требуется измѣрить обѣ величины данного тѣла. Масса опредѣляется путемъ взвѣшивания (стр. 25); опредѣленіе пространства производится различно, смотря по состоянію тѣла. Легче всего его измѣрить у жидкостей.



Рис. 6.

Самый простой методъ состоитъ въ томъ, что наполняютъ жидкостью сосудъ опредѣленной вмѣстимости и опредѣляютъ ея вѣсъ. Такіе сосуды можно готовить различно, смотря по желательной точности. Очень скорый и удобный методъ состоитъ въ примѣненіи сосуда, изображеннаго на рис. 6, который носитъ названіе пипетки. Существенную часть его составляетъ узкая трубка съ расширеніемъ посрединѣ; наполняютъ его, опуская одинъ конецъ въ жидкость и насыпая черезъ другой конецъ. На верхнемъ концѣ трубки находится кольцеобразная мѣтка, которая ограничиваетъ опредѣленную емкость, выражаемую обыкновенно въ круглыхъ числахъ кубическихъ сантиметровъ. Наполненную пипетку переносятъ на вѣсы, гдѣ она помѣщается на подставкѣ, согнутой изъ проволоки (рис. 6). Если предварительно уравнили пустую пипетку вмѣстѣ съ ея подставкой, то прибавокъ вѣса непосредственно дастъ вѣсъ жидкости.

Опредѣленіе значительно упрощается, если употреблять пипетку вмѣстимостью ровно въ 1 к. ст. и приготовить грузъ, который уравниваетъ вѣсъ пустой пипетки вмѣстѣ съ ея подставкой. Такой грузъ по коммерческому обычаю называютъ *тарой*. Тогда дополнительный вѣсъ прямо равняется плотности жидкости, потому что дѣлитель равенъ единицѣ. Такое измѣреніе можно производить съ погрѣбностью, не превышающей 0,001.

Другой приемъ основывается на принципѣ Архимеда, по которому погруженное въ жидкость тѣло испытываетъ давленіе, равное вѣсу вытѣсненной жидкости. Стоклянный поплавочекъ, запаянный со всѣхъ сторонъ, подвѣшиваютъ на вѣсы при помощи волоска или тонкой платиновой проволоки и приводятъ въ равновѣсіе, затѣмъ погружаютъ его въ испытуемую жидкость и опредѣляютъ уменьшеніе его вѣса или давленіе. Объемъ поплавка опредѣляютъ, предѣлывая этотъ опытъ съ водою; давленіе въ граммахъ равняется объему въ кубическихъ сантиметрахъ (стр. 23). Если этотъ опытъ производится не при 4°, то отыскиваютъ въ таблицахъ расширенія воды, вѣсъ 1 к. ст. при температурѣ опыта и дѣляютъ на него найденное давленіе.

И здѣсь удобнѣе всего приготовить поплавочекъ, объемъ котораго точно равняется одному (или 10) к. ст. Потеря въ вѣсѣ въ такомъ случаѣ (при 10 к. ст. послѣ перенесенія запятой вѣско на одну запяту) непосредственно показываетъ плотность жидкости.

Наконецъ, для быстрого опредѣленія плотности пользуются ареометрами. Такой ареометръ (рис. 7) состоитъ изъ стекляннаго поплавка, вытянутаго на верхнемъ концѣ въ узкую трубку, внутри которой помѣщается шкала. Ареометръ устроенъ такимъ образомъ, что онъ плаваетъ вертикально въ испытуемой жидкости. Такъ какъ плавающее тѣло погружается до тѣхъ поръ, пока вѣсъ вытѣсненной жидкости не сдѣлается равнымъ его собственному вѣсу, то, понятно, положеніе ареометра будетъ различно, смотря по плотности жидкости, и отсчитываютъ шкалу въ томъ мѣстѣ, гдѣ ареометръ выступаетъ на поверхность жидкости. Шкала обыкновенно раздѣлена такъ, что позволяетъ непосредственно отсчитывать плотности. Впрочемъ, употребляются также и шкалы иного рода, носящія различныя названія, смотря по ихъ изобрѣтателю; нулевая точка ихъ соответствуетъ плотности воды. Для научныхъ цѣлей онѣ не имѣютъ никакого значенія.

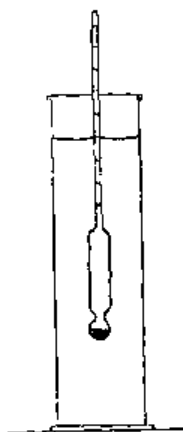


Рис. 7.

Плотности твердыхъ тѣлъ опредѣляются, главнымъ образомъ, по двумъ методамъ. Въ большинствѣ случаевъ взвѣшиваютъ ихъ сначала въ воздухѣ, а затѣмъ въ водѣ или другой какой жидкости. Первое взвѣшиваніе даетъ массу, другое потерю вѣса или давленіе, а отсюда объемъ. Въ томъ случаѣ, когда второе взвѣшиваніе совершается въ водѣ, давленіе равняется объему (принимая во вниманіе вліяніе температуры; см. выше). Если приходится пользоваться другой жидкостью, какъ это бываетъ при веществахъ, растворимыхъ въ водѣ, то слѣдуетъ опредѣлить ея плотность по одному изъ только-что описанныхъ способовъ, и на полученную величину раздѣлить давленіе, потому что объемъ жидкости равняется ея вѣсу, дѣленному на плотность (стр. 27).

* При производствѣ такихъ опытовъ приходится иногда считаться съ тѣмъ обстоятельствомъ, что испытываемыя тѣла оказываются не въ крупныхъ кускахъ, но въ видѣ зеренъ или мелкихъ кусочковъ. Поэтому взвѣшиваютъ ихъ подъ водою въ открытомъ сосудѣ изъ стекла или

платины, какъ указывать рис. 8. Понятно, что предварительно нужно опредѣлить вѣсъ сосуда при тѣхъ же условіяхъ, а именно когда онъ погруженъ въ жидкости.

Другой приемъ, который находятъ примѣненіе именно при малыхъ количествахъ, состоитъ въ томъ, что, смѣшивая двѣ подходящія жидкости, изъ которыхъ одна имѣетъ большую плотность, другая меньшую, чѣмъ изслѣдуемое твердое тѣло, готовятъ такую жидкость, чтобы ея плотность равнялась плотности изслѣдуемаго тѣла. Узнаютъ это по тому, что тѣло плаваетъ въ жидкости, не поднимаясь и не опускаясь. Опытъ производится слѣдующимъ образомъ: тѣло вносятъ въ небольшое количество болѣе легкой жидкости, гдѣ оно тонетъ. Затѣмъ осторожно прибавляютъ другой жидкости до тѣхъ поръ, пока тѣло не начнетъ плавать. Въ большинствѣ случаевъ прибавляется нѣкоторый избытокъ второй жидкости; но ошибку легко исправить небольшимъ количествомъ болѣе легкой жидкости.

Когда достигли момента всплыванія, опредѣляютъ плотность смѣси по способамъ, указаннымъ на стр. 28 и 29.

* Въ качествѣ тяжелой жидкости пользуют іодистымъ метиломъ или четырехбромистымъ ацетиленомъ, въ качествѣ легкой — бензоломъ или толуоломъ. Эти жидкости имѣются въ продажѣ.

Необходимое относительно опредѣленія плотности газовъ будетъ сообщено позднѣе.



Рис. 8.

Вліяніе давленія и температуры на плотность. Мы уже упоминали, что хотя масса тѣла не можетъ претергивать измѣненія ни при какомъ процесѣ, но объемъ зависитъ какъ отъ температуры, такъ и отъ давленія. Одинаковымъ образомъ, слѣдовательно, будетъ измѣняться, въ зависимости отъ этихъ двухъ условій, и плотность, и чтобы сдѣлать точное указаніе, нужно привести одновременно оба значенія (давленія и температуры).

Вліяніе давленія сказывается вообще очень мало. Жидкія вещества уменьшаютъ занимаемое ими пространство лишь на нѣсколько стотысячныхъ своей величины, когда давленіе измѣняется на одну атмосферу, а у твердыхъ тѣлъ это вліяніе большей частью еще меньше. Поэтому на такіа измѣненія приходится обращать вниманіе лишь при очень точныхъ изслѣдованіяхъ.

Напротивъ, гораздо сильнѣе сказывается вліяніе температуры. Объемъ даннаго тѣла (за немногими исключеніями) увеличивается при повышеніи температуры. Размѣры этого увеличенія у разныхъ веществъ весьма различны и опытъ-тали у жидкостей вообще больше, чѣмъ у твердыхъ тѣлъ. Для приблизительной оцѣнки можно принять, что жидкости расширяются круглымъ счетомъ на одну тысячную своего объема для каждого градуса. Между прочимъ, это лишь очень грубое приближеніе, такъ какъ измѣненіе объема не только различно для различныхъ жидкостей, но и мѣняется также съ температурой. Чѣмъ выше температура, тѣмъ большихъ размѣровъ достигаетъ относительное увеличеніе объема съ повышеніемъ температуры.

При *точных* данныхъ, относящихся къ плотности, для жидкостей требуется, следовательно, указаніе температуры. Приблизительныя данныя, какъ ихъ придется приводить неоднократно въ этой книгѣ, относятся къ комнатной температурѣ, около 18° C.

Другія формы энергіи. После разсужденій относительно совершенныхъ и несовершенныхъ машинъ (стр. 21) остается еще вопросъ: что происходитъ съ той работой, которая исчезаетъ въ несовершенныхъ машинахъ? Чтобы найти отвѣтъ на это, устроимъ машину самую несовершенную, для того, чтобы по возможности легче сказалось дѣйствіе, обуславливаемое этой особенностью. Другими словами, мы увеличимъ треніе настолько, что машина почти всю затрачиваемую работу потребляетъ внутри себя и только незначительную часть передаетъ къ окружающей среде.

Результатъ такого увеличенія тренія можно видѣть на плохо со-держимыхъ подшипникахъ двигателей, экипажей и т. д. Тѣ части, которыя подвергаются сильному тренію, *нагреваются*. Болѣе тщательное изслѣдованіе показываетъ, что количество теплоты, выделяющаеся въ этомъ случаѣ, пропорціонально терпящей работѣ.

Такъ какъ, съ другой стороны, изъ теплоты слова можно получить работу, какъ это происходитъ въ паровыхъ машинахъ, то выходитъ, что теплота тоже представляетъ собой то, что можно добыть изъ работы и въ работу же обратно превратить. Следовательно, согласно данному на стр. 22 опредѣленію, теплота также можетъ быть названа однимъ изъ видовъ энергіи.

Если измѣрить теплоту въ единицахъ, изъ которыхъ каждая равняется теплотѣ, получаемой изъ одного эрга работы (стр. 23), то оказывается, что количество теплоты, появляющаеся въ какой-нибудь несовершенной машинѣ, всегда равняется потерѣ работы. Такимъ образомъ, если принять въ расчетъ теплоту, то общее количество превращенной энергіи равняется работѣ, затраченной въ машинѣ, и, следовательно, опять оправдывается законъ сохранения.

Это соображеніе можно развить. Существуютъ еще другія формы энергіи, образующіяся изъ работы и могущія превращаться въ нее. Известный примѣръ представляетъ электрическая энергія, которая при посредствѣ динамомашинъ производится изъ работы и снова можетъ быть превращаема въ работу или теплоту и т. д. Каждая изъ этихъ формъ энергіи можетъ быть измѣрена, если за единицу энергіи принять количество, образуемое изъ одного эрга работы.

Другой примѣръ представляетъ *энергія химическая*. Горѣніе (стр. 16) есть химическій процессъ. Благодаря горѣнію угля, въ паровыхъ машинахъ воспроизводится наибольшая часть работы, которой пользуются въ технику; следовательно, эта работа является продуктомъ превращенія химической энергіи.

Для всѣхъ этихъ формъ энергіи въ совокупности имѣетъ значеніе законъ сохранения ея. Если въ замкнутой системѣ происходитъ какія-либо превращенія энергіи, то общій сумма энергіи въ каждый моментъ остается постоянной, причемъ на всякое количество возникающей энергіи одновременно исчезаетъ эквивалентное количество другой энергіи

и, обратно, никакая энергия не исчезает без того, чтобы одновременно не возникало эквивалентное количество какой-нибудь иной ее формы. При этом имется в виду существенное предположение, что все количества энергии изменяются одинаковой мерой, например, органами.

* Более подробное разъяснение этого чрезвычайно важного закона будет дано в течение наших дальнейших разсуждений. Здесь приходится только коснуться еще одного вопроса, каким образом все-таки возможно найти и индуктивным путем доказать такой широкий и многообъемлющий закон, т. е. подтвердить достаточно убедительными примерами. Ответ заключается в истории вопроса.

Многочисленные и частью крайне остроумные механики прежних вѣковъ занимались разрѣшеніемъ проблемы относительно *Perpetuum mobile*, т. е. построениемъ машины, которая сама себя поддерживаетъ въ движеніи и при этомъ еще можетъ производить нѣшнюю работу. Все эти стремленія остались безуспѣшными, и можетъ показаться, какъ будто напрасно трудился все эти трудолюбивые и остроумные люди.

* Но если изъ этой неудачи вывести опредѣленное заключеніе, что *Perpetuum mobile* является невозможнымъ, что, следовательно, не удается создавать работу изъ ничего и что машины въ самомъ лучшемъ случаѣ возвращаютъ лишь сумму вложенной въ нихъ работы, то отсюда слѣдуетъ положительный законъ сохранения работы въ совершенныхъ машинахъ. Дальнѣйшій вопросъ, гдѣ же, однако, остается работа, утраченная въ совершенныхъ машинахъ, привелъ къ пониманію того, что работа можетъ превращаться эквивалентно въ другія формы того, что называется энергіей, и, такимъ образомъ, какъ послѣднее слѣдствие невозможности *Perpetuum mobile*, выяснился законъ сохранения энергии, одинъ изъ самыхъ важныхъ законовъ всего естествознанія.

* Подобныя превращенія напрасныхъ усилій въ положительный законъ можно отыскать и въ другихъ отрасляхъ естествознанія, и намъ еще предстоитъ позднее заняться такими случаями.

Заключеніе. Образование и исчезновеніе веществъ при химическихъ процессахъ возбуждаетъ вопросъ, слѣдуютъ ли какому-нибудь закону эти измѣненія; какъ общее и неизмѣющее исключеніе, наблюдается опытное правило, что совокупный вѣсъ веществъ, принимающихъ участіе при всякихъ химическихъ процессахъ, остается безъ измѣненія. Столько же, сколько вѣсили вмѣстѣ исчезающія вещества, вѣсятъ въ совокупности и вновь образовавшіяся.

Для всѣхъ, следовательно, химическихъ процессовъ (равнымъ образомъ для всѣхъ другихъ известныхъ процессовъ) существуетъ законъ *сохраненія тѣса*.

Вѣсу даннаго тѣла пропорціональна его масса, и притомъ у всѣхъ тѣлъ, независимо отъ ихъ другихъ особенностей, отношеніе между мѣрой и вѣсомъ для даннаго мѣста оказывается вполне постояннымъ. Следовательно, и для всѣхъ процессовъ, включая химическіе, имѣетъ силу законъ *сохраненія массы*.

Обѣ величины, вѣсъ и масса, не состоятъ ни въ какой непосредственной связи другъ съ другомъ, и законъ ихъ пропорціональности является чисто эмпирическимъ закономъ.

Косвенное соотношение между массой и весом устанавливается при посредствѣ понятія о работѣ. Если обозначить такимъ названіемъ произведеніе изъ силы на путь, на которомъ она производитъ дѣйствіе, то для простыхъ „машинъ“ можно выразить законъ: въ идеальномъ предѣльномъ случаѣ съ помощью такихъ машинъ работа не можетъ быть ни увеличена, ни уменьшена. Для этихъ машинъ, слѣдовательно, существуетъ законъ *сохраненія работы*.

Въ особыхъ случаяхъ наблюдается видимое исчезновеніе работы. Тогда можно всегда доказать, что при этомъ образовалось нечто другое, что пропорціонально исчезнувшей работѣ и что снова можно превратить въ работу. Обозначая все то, что можетъ образоваться изъ работы и въ нее же превращаться, называемъ *энергія* и измѣряя различные виды энергій въ единицахъ, которыя получаются изъ превращенія определеннаго количества работы, припятаго за единицу, получаемъ совершенную общій законъ *сохраненія энергій*.

Существуютъ различные формы энергій. Кроме работы въ только-что указанномъ смыслѣ, были открыты, въ частности такихъ формъ, энергія движенія, электрическая, химическая энергія, теплота.

Единица энергій называется *эргъ*. Она была определена какъ удвоенное количество энергій движенія, содержащейся въ одномъ граммѣ какого-нибудь тѣла, когда оно имѣетъ скорость одинъ сантиметръ въ секунду.

Если масса тѣла m и скорость v обѣ измѣрены въ только-что указанныхъ единицахъ, то его энергія движенія равняется $\frac{1}{2}mv^2$.

Когда одинъ граммъ подъ вліяніемъ силы тяжести падаетъ на 1 ст., то онъ приобретаетъ скорость 44,26 ст/сек. Слѣдовательно, его энергія движенія равняется 980 эргамъ. Она получается изъ работы тяготѣнія, которая въ свою очередь равна произведенію силы тяжести на путь. Такъ какъ послѣдній равенъ единицѣ (1 ст.), то первая должна равняться 980. Такимъ образомъ, сила тяжести, дѣйствующая на одинъ граммъ, по величинѣ равняется 980 единицамъ.

Тѣло, которое вѣситъ n граммъ, приобретаетъ ту же самую скорость, потому что, какъ показываетъ опытъ, все вѣсомыя тѣла падаютъ съ одинаковой быстротой. Поэтому энергія его движенія составляетъ 980 n . Слѣдовательно, сила тяжести, дѣйствующая на n гр., равняется 980 n .

Въ химическомъ отношеніи вѣсъ и масса приобретаютъ особенный интересъ благодаря тому, что химическая энергія, которую можно получить превращеніемъ какого-нибудь вещества, оказывается пропорціональной его вѣсу, а, слѣдовательно, и его массѣ. Такъ какъ цѣнность веществъ, служащихъ для химическихъ цѣлей, напримѣръ, пищевого вещества или горючаго матеріала, измѣряется суммой получаемой изъ нихъ химической энергіи, то вѣсъ является также мѣриломъ для химической цѣнности различныхъ количествъ одного и того же вещества.

Въ заключеніе слѣдуетъ еще разъ сопоставить единицы, которыя выбраны для измѣренія различныхъ величинъ. Эти единицы имѣютъ въ наукѣ общее примѣненіе и называются *абсолютными единицами*.

Единица времени	секунда	сек.
„ длины	сантиметръ	сант.
„ массы	граммъ	гр.
„ энергии	эргъ	е

Двѣ послѣднія единицы находятся въ зависимости одна отъ другой, потому что, когда дана одна изъ нихъ, другую можно опредѣлить изъ нея при помощи двухъ первыхъ.

Отъ этихъ основныхъ единицъ производятъ сложныя единицы, соотвѣтствующія величинамъ. Такъ, единица скорости будетъ сантиметръ въ одну секунду 1 ст./сек. Единицей силы является такая сила, которая на разстоянн 1 ст. производитъ работу въ 1 е., слѣдовательно, выражается такъ: 1 е./ст. Единицы поверхности и объема указываются въ видѣ ст² и ст³. Единица плотности есть 1 гр./ст³, единица пространственности 1 ст³/гр.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

Явленія горѣнія и кислородъ.

Горѣнiе. Среди химическихъ явленiй, непрерывно совершающихся въ окружающей насъ средѣ, *явленiя горѣнiя* составляютъ одну изъ самыхъ распространенныхъ и важныхъ группъ. Поэтому они съ давнихъ поръ возбуждали къ себѣ интересъ и на нихъ развивалась большая часть научной химiи.

Горѣнiе, скажемъ, угля въ печи или керосина въ лампѣ представляетъ въ рѣзко выраженной формѣ особенность химическихъ процессовъ, потому что при этомъ исчезаютъ горящiя вещества и возникаютъ пламы.

На первый взглядъ горѣнiя совершаются такимъ образомъ, что при этомъ происходитъ исчезновенiе вещества или нацѣло, какъ въ случаѣ керосина, или же въ наибольшей частн, какъ при углѣ, потому что въ послѣднемъ случаѣ остающаяся зола составляетъ количественно лишь незначительную часть вѣса угля.

Но что бываетъ также горѣнiя, при которыхъ имѣетъ мѣсто обратное, это можно доказать на многихъ примѣрахъ. Ставить на одну чашку вѣсовъ лнзгiй треножникъ изъ проволоки, кладуть на него частую проволочную сѣтку и насыпають на нее кучку тонкаго порошка желѣза. Если нагревать съ краю эту кучку пламенемъ горѣлки, то желѣзо начинаетъ тлѣть и мало-по-малу сгораетъ въ черную, сплавляющуюся и растирающуюся массу, имѣющую совершенно инныя свойства, чѣмъ желѣзо, и представляющую поэтому новое вещество.

Горѣнiе желѣза при этихъ условiяхъ можно наблюдать только вблизи, но можно сдѣлать его замѣтнымъ даже издали, если посыпать въ пламя нѣкоторое количество этого порошка. Тогда каждая пылинка сгораетъ, образуя яркую, какъ звѣздочка, искру. На подло-

жанномъ снизу листъ бумаги находятъ потомъ пылью той же самой черноватой массы, которая образуется на свѣткѣ при горѣнн жельза.

Но мѣръ того, какъ продолжается горѣнне на проволочной свѣткѣ, можно наблюдать, что та чашка крестовъ, на которой находится жельзо, становится все тяжелѣе и, въ концѣ-концовъ, начинаетъ оказывать замѣтное давленіе на подставку. Такимъ образомъ, горѣнне жельза сопровождается увеличеніемъ вѣса.

Представляетъ ли увеличеніе вѣса при горѣнн общее явленіе?

Такъ какъ первое предположеніе, будто горѣнне и уменьшеніе вѣса всегда связаны другъ съ другомъ, не оправдывается, то можно допустить, что происходитъ обратное, т. е. что всегда наступаетъ увеличеніе вѣса. Дѣло въ томъ, что горящій керосинъ или горящій спиртъ при сгоранн не обращаются въ ничто, это вытекаетъ изъ закона сохранения вѣса. Должны, слѣдовательно, возникать новыя вещества; въ этомъ легко убѣдиться, поставивши слѣдующіе опыты. Берутъ большой сухой стаканъ и держатъ его надъ пламенемъ такъ, чтобы горѣнне происходило внутри стакана. Тогда наблюдаютъ, что стаканъ тотчасъ же покрывается туманомъ, совершенно сходнымъ по виду съ тѣмъ водянымъ налетомъ, который образуется на холодныхъ оконныхъ стеклахъ. При болѣе тщательномъ изслѣдованн можно даже убѣдиться, что налетъ состоитъ изъ воды. Такъ какъ ничего подобнаго не происходитъ, если держать стаканъ надъ незажженной лампой, то отсюда слѣдуетъ, что въ пламени образуется вода.

Если затѣмъ такой же стаканъ смочить известковой водой и въ такомъ видѣ держать надъ огнемъ, то въ известковой водѣ образуется бѣлая масса, похожая на мѣлъ. И это явленіе происходитъ только въ томъ случаѣ, если лампа горитъ.

* Известковую воду для этого опыта готовить, взбалтывая известъ съ водой и оставляя стоять мутную жидкость въ закрытой стеклянкѣ. Черезъ нѣсколько часовъ известъ падаетъ на дно и прозрачный верхній слой жидкости сплываетъ въ другую стеклянку. Обыкновенно при этомъ она снова нѣсколько мутится и должна постоять нѣкоторое время, чтобы просвѣтлѣть.

Эти опыты показываютъ, что хотя при горѣнн названные жидкости и исчезаютъ, но при этомъ образуются новыя вещества, которые ускользаютъ отъ непосредственнаго наблюденія только благодаря тому, что появляются они въ газообразномъ видѣ.

Такие процессы, какъ образованіе тумана на стаканѣ и бѣлаго тѣла въ прозрачной передѣ тѣмъ жидкости, которые позволяютъ распознавать присутствие названныхъ веществъ, называютъ *реакціями*, а нужныя для этого вещества *реактивами*. Образованіе тумана является реакціей на водяной паръ, а известковая вода представляетъ собой реактивъ на другое вещество, образующееся сверху того при горѣнн керосина или спирта.

Такимъ образомъ, чтобы безошибочно отвѣтити на вопросъ, наступаетъ ли при горѣнн керосина или стеарина увеличеніе или уменьшеніе вѣса, нужно позаботиться о томъ, чтобы образующіеся газы не уходили въ воздухъ, но задерживались. Это дѣлается при помощи вещества,

извѣстнаго въ продажѣ подъ названіемъ *пѣкитъ нагрѣ* и представляющаго собой бѣлую твердую массу въ формѣ палочекъ или неправильныхъ кусковъ. Этими веществомъ рыхло наполняютъ верхнюю часть ламповаго стекла, причемъ его задерживаютъ отъ вынаденія съ помощью закрѣпленной сѣтки и помѣщаютъ стекло на вѣсы такъ, чтобы можно было поставить подъ него маленькую лампочку или свѣчку (рис. 9). Если все это привести въ равновѣсіе и зажечь лампочку, то спустя нѣкоторое время та чашка вѣсовъ, на которой находится лампочка, опускается, и это доказываетъ, что и керосинъ, и стеаринъ при горѣніи превращаются въ вещества болѣе тяжелыя, чѣмъ исчезающая часть горючаго матеріала.

На основаніи этихъ опытовъ мы можемъ вывести общее заключеніе, что горѣніе состоитъ въ химическомъ дѣйствіи горящихъ веществъ

на какое-то другое, которое соединяется съ ними, давая новыя вещества. Дѣло въ томъ, что, по закону сохранения вѣса, увеличеніе вѣса при горѣніи можетъ обуславливаться только тѣмъ, что къ горящимъ веществамъ прибавляется другое вещество, также имѣющее вѣсъ.

Это вещество слѣдуетъ искать въ воздухѣ, такъ какъ иначе нѣтъ никакой возможности для поступленія вѣсовыхъ веществъ при разсматриваемыхъ процессахъ.

Отношеніе воздуха при горѣніи. Слѣдовательно, для болѣе точнаго изученія процесса горѣнія въ этомъ направленіи необходимо процессъ изолировать отъ остальнаго окружающаго пространства такимъ образомъ, чтобы можно было изслѣдовать совокупность процессовъ, которые происходятъ съ участвующими веществами. Для этого мы производимъ горѣніе въ замкнутомъ пространствѣ, въ стеклянной колбѣ.

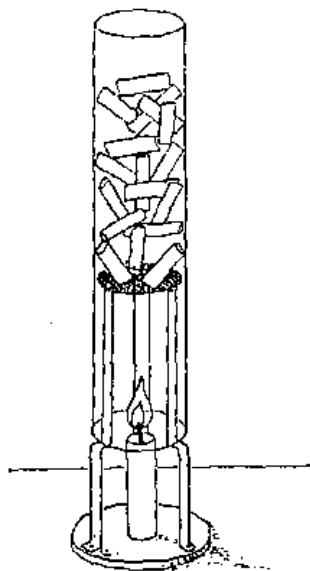


Рис. 9.

Первое, что мы при этомъ замѣчаемъ, это то, что въ данномъ пространствѣ воздуха могутъ сгорать не произвольныя количества масла, но что сгорѣвшія количества оказываются тѣмъ больше, чѣмъ болѣе воздушное пространство. Слѣдовательно, въ воздухѣ заключается нѣчто такое, что необходимо для горѣнія.

Между тѣмъ воздухъ состоитъ не исключительно изъ этого нѣчто. Каковы бы ни были вещества, сжигаемыя въ данномъ количествѣ воздуха, никогда не удается при этомъ израсходовать сполна все количество воздуха; напротивъ, остается около $\frac{2}{3}$ его. Въ этомъ остаткѣ нельзя болѣе вызвать горѣнія; болѣе тщательное изслѣдованіе показываетъ также, что остающійся газъ имѣетъ другія свойства, нежели воздухъ. Отсюда приходится заключить, что воздухъ не представляетъ единич-

наго вещества, но смесь (растворъ) одного вещества, необходимаго для горѣнія, и другого, не обуславливающаго горѣнія.

Кислородъ. Въ концѣ девятнадцатаго столѣтія химикомъ Шееле, родомъ изъ Штральзунда, было высказано предположеніе, что способность воздуха поддерживать горѣніе обуславливается присутствіемъ газообразнаго вещества, которое не составляетъ всего воздуха, но лишь около одной пятой части его. Свой взглядъ, стоявшій въ противорѣчіи съ общепринятыми въ то время представленіями объ „элементарной“ природѣ воздуха, онъ подтверждалъ тѣмъ, что умѣлъ приготовить вещество, которое обладаетъ способностью поддерживать горѣніе въ гораздо болѣе высокой степени, чѣмъ обыкновенный воздухъ, и которое не остываетъ при этомъ никакого остатка, не способнаго болѣе поддержать горѣніе.

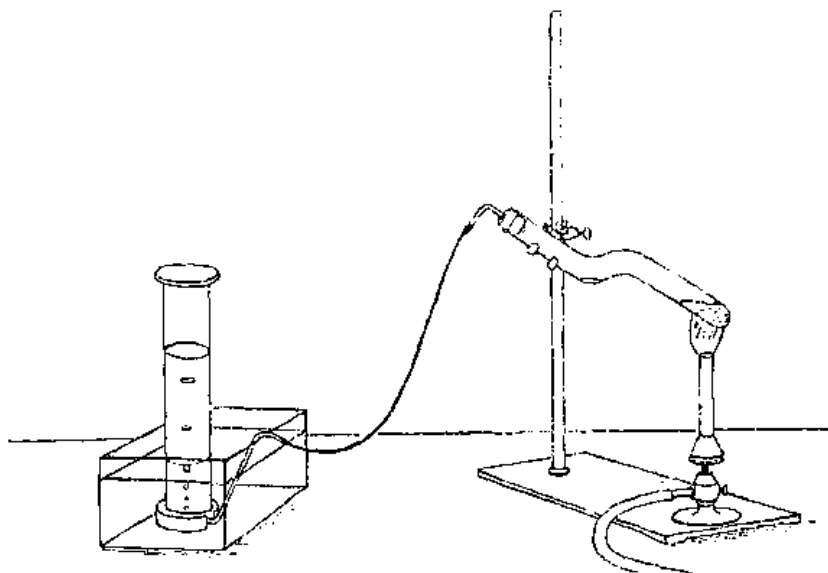


Рис. 10.

Шееле получалъ свой газъ, названный имъ *огненнымъ воздухомъ*, накаливаніемъ вещества, хорошо извѣстнаго подъ названіемъ *селитры*. Позднѣе онъ добылъ его такимъ же путемъ изъ минерала пиролюзита.

Независимо отъ Шееле нѣсколько позднѣе то же самое вещество открылъ Пристлей. Онъ приготовилъ его, накаливая оранжевокрасное вещество, называемое окисью ртути.

Этотъ послѣдній опытъ, какъ наиболѣе удобный, пригоденъ для повторенія. Красный порошокъ окиси ртути насыпаютъ въ изогнутую слегка трубку изъ тугоплавкаго стекла (рис. 10). Трубка закрывается пробкой съ отверстіемъ, въ которое вставлена болѣе узкая трубочка съ каучуковымъ рукавомъ. Если теперь нагревать трубку съ находящейся въ ней окисью ртути, то она сначала темнѣетъ, дѣлается почти черной. Спустя нѣкоторое время вблизи нагрѣтой части въ трубкѣ образуется налетъ съ металлическимъ блескомъ. Если конецъ газотвод-

ной трубки опустить въ воду, то можно видѣть, какъ поднимаются пузырьки газа. Можно было бы принять его за воздухъ, который, расширяясь отъ нагрѣванія, отчасти выдѣляется изъ трубки. Впрочемъ, легко убѣдиться, что газъ не представляетъ собой обыкновеннаго воздуха, стоитъ только поднести къ отверстию трубочки лучинку, которая была зажжена и затѣмъ погашена, такъ что обуглившійся конецъ лишь слабо тлѣетъ, и она тотчасъ же воспламеняется. Образующійся газъ можно собрать, если наполнить какой-нибудь сосудъ водой и опрокинуть въ ванну такимъ образомъ, чтобы отверстие его оставалось подъ водой. Если заставить пузырьки газа входить изъ трубки въ отверстие сосуда, то мало-по-малу новый газъ вытѣсняетъ воду и черезъ нѣкоторое время сосудъ наполняется газомъ. Процессъ продолжается до тѣхъ поръ, пока еще есть окисъ ртути. Между тѣмъ количество ея уменьшается и спустя нѣкоторое время совершенно исчезаетъ. Въ то же самое время прекращается выдѣленіе газа.

Свойства кислорода. Разсматривая полученный газъ, мы не можемъ по внѣшнему виду отличить его отъ воздуха. Такъ же, какъ послѣдній, онъ безцвѣтенъ; при соответствующемъ испытаніи, оказывается, онъ также лишенъ запаха и вкуса; судя по способу приготовленія, онъ, подобно воздуху, также не растворяется въ водѣ или растворяется только въ маломъ количествѣ. Но что онъ отличается отъ воздуха, вытекаетъ изъ указаннаго уже отношенія къ тлѣющей лучинкѣ. Тщательное изслѣдованіе показываетъ также, что его плотность и его другія физическія свойства ясно отличаются отъ свойствъ воздуха. Поэтому мы имѣемъ право полученный изъ окиси ртути газъ считать за особое вещество. На самомъ дѣлѣ онъ представляетъ такое и называется *кислородомъ* ¹⁾.

Разложеніе окиси ртути. Изслѣдуемъ теперь нѣсколько ближе процессъ, съ помощью котораго мы получили кислородъ. Какъ мы видимъ, окисъ ртути исчезъ сполна; но, кромѣ кислорода, образовалось жидкое вещество съ металлическимъ блескомъ, которое отложилось въ переднемъ концѣ трубки и представляетъ свойства ртути. Ничего иного обнаружить не удастся.

Окисъ ртути, слѣдовательно, превратилась въ кислородъ и металлическую ртуть. Если опредѣлить вѣсъ окиси ртути, ртути и кислорода, мы найдемъ, что первый вѣсъ равенъ суммѣ двухъ другихъ. Согласно закону сохраненія вѣса, мы будемъ говорить, что окисъ ртути превратилась подъ вліяніемъ высокой температуры въ ртуть и кислородъ, и должны будемъ добавить, что при этомъ не можетъ образоваться никакого другого вещества. Слѣдовательно, мы можемъ составить формулу:



причемъ знакъ равенства означаетъ, что вещества, стоящіе по обѣ стороны знака, могутъ взаимно превращаться.

¹⁾ Названіе кислородъ, oxygenium, беретъ начало изъ болѣе древнихъ временъ и является выраженіемъ прежняго ошибочнаго мнѣнія, что это вещество заключается во всѣхъ кислотахъ и имѣетъ существенное значеніе для ихъ свойствъ. И послѣ того, какъ узнали неправильность этого мнѣнія, назвали все-таки держалось.

Иногда встречается такой способ выражения, что окись ртути *состоит* из ртути и кислорода, такъ какъ окись ртути можно превратить въ названныя вещества. Между тѣмъ окись ртути не показываетъ свойствъ ни ртути, ни кислорода; такъ какъ вещество характеризуется только своими свойствами, то такое выраженіе не имѣетъ собственно смысла и есть лишь краткая неточная форма выраженія для изысканныхъ закононостей, которыя придется изложить позднѣе.

Этотъ способъ выраженія между тѣмъ настолько общепонятенъ, что ради понятности мы должны придерживаться его, хотя съ только-что указанной оговоркой.

Соединеніе. Процессъ превращенія окиси ртути въ ртуть и кислородъ можно провести въ обратномъ направленіи. Если нагрѣвать ртуть почти до кипѣнія въ соприкосновеніи съ воздухомъ, т. е. съ кислородомъ воздуха, то она превращается въ окись ртути. Впрочемъ, процессъ требуетъ нѣсколькихъ дней для того, чтобы получилосъ замѣтное количество окиси.

Такъ какъ въ этомъ случаѣ изъ двухъ различныхъ веществъ образуется одно, то процессъ называютъ *соединеніемъ*, обратное превращеніе одного вещества въ два—превращеніе окиси ртути въ ртуть и кислородъ—называютъ *разложеніемъ*. Въ томъ же самомъ смыслѣ ртуть и кислородъ называются *составными частями* окиси ртути, а окись ртути—соединеніемъ изъ двухъ другихъ веществъ. Поэтому она считается *сложнымъ* веществомъ въ противоположность своимъ составнымъ частямъ; впрочемъ, здѣсь еще разъ слѣдуетъ напомнить о только-что сдѣланной оговоркѣ.

Количественныя отношенія. Возвращаясь къ нашему опыту, мы можемъ поставить вопросъ относительно количественныхъ отношеній участвующихъ веществъ. На основаніи опыта повседневной жизни можно придти къ предположенію, что при превращеніи вещества *A* въ вещество *B* полученное количество *B* будетъ увеличиваться и уменьшаться въ такомъ же отношеніи, въ какомъ потребляется вещество *A*. Между тѣмъ изъ тѣхъ же самыхъ опытовъ можно было бы заключить, что хотя „выходъ“ вообще будетъ соответствовать этому правилу, но въ отдѣльныхъ случаяхъ будетъ болѣе или менѣе отклоняться.

Если теперь поставимъ соответствующію опыты, разлагая различныя точно отвѣшенные количества окиси ртути и измѣряя образовавшійся кислородъ (необходимыя при этомъ предосторожности вскорѣ будутъ указаны), мы находимъ, что *отношеніе между количествомъ израсходованной окиси ртути и добытымъ кислородомъ не только приблизительно, но и со всей точностью, какую только мы можемъ дать нашему измѣренію, оказывается постояннымъ*.

Соотношеніе, котораго мы здѣсь коснулись, является частнымъ случаемъ общаго закона природы.

Если какое-нибудь вещество превращается въ другое, то между количествомъ исчезающаго и образующагося существуетъ извѣстное неизмѣнное отношеніе.

Этотъ законъ тотчасъ же можно распространить въ такомъ смыслѣ, что даждь и тогда, когда два вещества соединяются, давая третье, между

ники обоями должно существовать такое же неизмѣнное вѣсовое отношеніе. Дѣло въ томъ, что вѣсъ образовавшагося вещества, согласно только-что выраженному закону, находится въ неизмѣнномъ отношеніи къ исчезающему. А этотъ вѣсъ равняется суммѣ вѣсовъ соединяющихся веществъ. Если оба вѣса въ отдѣльности пропорціональны ихъ суммѣ, то они также пропорціональны между собой.

Алгебраически этотъ законъ представляется слѣдующимъ образомъ. Пусть количества входящихъ въ соединеніе веществъ будутъ A и B , а количество образуемаго вещества или соединенія — C . Тогда по первому закону $A/B = \text{const}$ и $B/C = \text{const}$. Отсюда путемъ дѣленія слѣдуетъ $A/B = \text{const}$, что и требовалось доказать.

То, что было сказано здѣсь для двухъ веществъ, входящихъ въ соединеніе, приложимо также къ какому угодно числу веществъ; *законъ постоянныхъ отношеній въ соединеніяхъ* имѣетъ общее значеніе.

Точность этого закона подвергалась очень тщательной проверкѣ со стороны различныхъ изслѣдователей, причемъ какъ происхожденіе или способъ приготовленія участвующихъ веществъ, такъ и условія превращенія по возможности варьировались. Результатъ оказывался подобный тому, что и при законѣ сохранения массы, и никогда не удавалось обнаружить отклоненія отъ закона. Напротивъ, отношенія оказывались постоянными въ тѣхъ же самыхъ предѣлахъ погрѣбности, въ какихъ возможно было произвести самыя опредѣленія количествъ. Законъ неизмѣнныхъ отношеній превращеній принадлежитъ, слѣдовательно, на ряду съ закономъ сохранения массы къ тѣмъ немногимъ законамъ, которые въ рамкахъ нашихъ современныхъ знаній должны быть признаны вполне точными.

Дедуктивный выводъ закона постоянныхъ отношеній. Только-что заимствованный изъ опыта законъ неизмѣнности отношеній соединенія можно разсматривать, какъ слѣдствіе ранѣе высказаннаго закона опредѣленныхъ свойствъ, присущихъ веществамъ, если въ свойствамъ причислить все отношенія, въ которыхъ вещество можетъ быть поставлено относительно другихъ. Дѣло въ томъ, что отношенія при образованіи вещества изъ другихъ веществъ несомнѣнно принадлежатъ къ числу такихъ соотношеній, и по самому существу дѣла, повидимому, слѣдуетъ вообще ожидать, что, если путемъ взаимодействія двухъ веществъ происходитъ третье съ вполне опредѣленными свойствами, то потребныя для такого результата количества производящихъ веществъ не могутъ дѣйствовать въ произвольныхъ отношеніяхъ, но должны дѣлать это въ *опредѣленныхъ* отношеніяхъ.

* Такой способъ заключенія часто примѣняется въ наукѣ для того, чтобы изъ известныхъ отношеній вывести другія, еще неизвѣстныя. Процессъ называется *дедукцией*, а наука, которая вполне или преобладающимъ образомъ опирается на такомъ методѣ — *дедуктивной наукой*. Очевидно, дедуктивнымъ заключеніямъ свойственна двоякая возможность ошибки. Во-первыхъ, заключенія воспринимаютъ все ошибки, свойственныя предположеніямъ (посылкамъ), изъ которыхъ они выводятся. А во-вторыхъ, къ этому прибавляются еще ошибки, могущія лежать въ способѣ вывода. Правда, формальная логика учитъ, какъ избѣгать

грубыхъ ошибокъ послѣдняго рода; что же касается скрытыхъ ошибокъ, которыя лежатъ въ неустойчивости употребляемыхъ понятій и несовершенствъ сдѣланныхъ различій, то ихъ иногда лишь съ трудомъ можно избѣжать или отыскать.

* Въ естественныхъ наукахъ имѣется неоцѣнимое средство для проверки дедуктивныхъ заключеній: *сравненіе ихъ требованій съ непосредственными опытами*. Такимъ образомъ, воопшй было бы возможно, что какой-нибудь мыслитель, исходя изъ эмпирическаго понятія о веществѣ, надѣленнымъ извѣстными свойствами, могъ бы вывести законъ неизмѣнныхъ отношеній въ соединеніи. Въ такомъ случаѣ этотъ законъ можно было бы вывести, какъ дедукцію изъ другого; въ наукѣ, впрочемъ, онъ получилъ бы значеніе только тогда, когда тотъ же или какой другой изслѣдователь доказалъ бы правильность дедукціи рядомъ соответствующихъ измѣреній.

* Поэтому представляется, что методъ дедукціи оказывается какъ бы вообще излишнимъ, такъ какъ данныя, добытыя имъ, все же должны быть сначала проверены и подтверждены на опытѣ, прежде чѣмъ будутъ признаны. Конечно, нахожденіе законовъ можно было бы всецѣло предоставить опыту, однако, противъ этого можно возразить, что нахожденіе законовъ путемъ опыта самою много зависѣло бы отъ случая, тогда какъ выводъ изъ существующихъ законовъ представляетъ собой рациональный методъ для нахожденія новыхъ. А затѣмъ очень важно знать взаимную связь между различными естественными законами для того, чтобы, разъ найдены ограниченія или погрѣбности закона, можно было оцѣнить важность этихъ измѣненій для другихъ законовъ. Но эту взаимную связь законовъ возможно установить лишь путемъ дедуктивнаго метода. А потому въ этомъ методѣ лежитъ важное средство для прогресса знанія и гарантія ея прочнаго состоянія.

Заключеніе. Изслѣдованіе одного изъ самыхъ широко распространенныхъ и удивительныхъ химическихъ явленій, имѣнно *горнія*, показало, что оно состоитъ по взаимодействию горящихъ веществъ съ одной составной частью воздуха. Эта часть называется кислородомъ, и взаимодействие совершается такимъ образомъ, что къ горящимъ веществамъ притекаетъ кислородъ и образуетъ съ ними новыя вещества, которыя въ совокупности вѣсятъ больше, чѣмъ вѣсили до этого горючія вещества. Увеличеніе вѣса, по закону сохраненія вѣса, равняется вѣсу одновременно исчезающаго кислорода.

Нагрѣваніемъ некоторыхъ веществъ, напримѣръ, окиси ртути, можно приготовить кислородъ въ чистомъ видѣ. Это—бесцвѣтный газъ, въ которомъ горючія вещества сгораютъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ въ обыкновенномъ воздухѣ.

Кромѣ кислорода, изъ окиси ртути выделяется при этомъ металлическая ртуть. Вѣсъ ея и вѣсъ кислорода равняется вѣсу исчезающей окиси ртути. Ртуть и кислородъ называютъ *составными частями* окиси ртути, а окись ртути—*соединеніемъ* изъ нихъ.

Образованіе соединеній изъ ихъ составныхъ частей происходитъ въ определенныхъ числовыхъ отношеніяхъ, которыя зависятъ лишь отъ природы участвующихъ веществъ, и не зависятъ отъ условій, при ко-

торыхъ образуются соединенія. Этотъ законъ постоянныхъ отношеній въсвѣдъ имѣеть значеніе для всѣхъ химическихъ превращеній какого бы то ни было рода.

Точность этого закона того же самаго порядка, что и закона сохранения вѣса при химическихъ процессахъ, т.-е. отступленій отъ него до сихъ поръ не удавалось обнаружить.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

Химическіе элементы.

Элементы и соединенія. Примененіемъ теплоты окись ртути удалось перевести въ „болѣе простыя“ составныя части, т.-е. такія, вѣсъ которыхъ въ отдаленности меньше вѣса исходнаго вещества, между тѣмъ какъ сумма ихъ вѣсовъ равняется вѣсу исходнаго вещества. Подобныя „разложенія“ можно производить съ помощью другихъ формъ энергіи, напримѣръ, электрической. Теперь представимъ себѣ, что всѣ вещества испытаны въ этомъ отношеніи, и „болѣе простыя“ вещества, при этомъ полученные, въ свою очередь подвергнуты разложенію. Въ такомъ случаѣ мы придемъ, въ концѣ-концовъ, къ веществамъ, которыя никакими средствами уже не удается разложить на болѣе простые, иначе говоря, которыя при всѣхъ химическихъ превращеніяхъ даютъ вещества съ увеличеннымъ или развѣ только съ тѣмъ же самымъ вѣсомъ.

Такія вещества называютъ *элементами*. На основаніи сказаннаго выходитъ, что научное понятіе, химическій элементъ, — отнюдь не принципиально неразложимое вещество, но просто вещество, которое до сихъ поръ не удавалось превратить въ другое, имѣющее меньшую, чѣмъ первоначально, массу.

Несмотря на чрезвычайно большое число химически различныхъ веществъ, исчисляющееся цѣлыми тысячами, химическихъ элементовъ оказывается немного. Въ общей сложности мы находимъ отъ 70 до 80 различныхъ веществъ, въ которыя можно перевести или, иначе говоря, изъ которыхъ „состоятъ“ всѣ встрѣчающіяся въ природѣ вещества. И притомъ оказалось, что число различныхъ элементовъ, на которые можетъ распадаться данное вещество, болышею частью весьма невелико. Значительное большинство веществъ содержитъ въ себѣ лишь два, три, много четыре различныхъ элемента; вещества съ болышимъ числомъ элементовъ сравнительно рѣдки.

Элементы, достоверно извѣстные въ настоящее время, носятъ слѣдующія названія:

Таблица элементовъ.

Азотъ	Боръ	Вольфрамъ
Алюминій	Бромъ	Гадолиній
Аргонъ	Ванадій	Галлій
Барій	Висмутъ	Гелій
Бериллій	Водородъ	Германій

Железо	Мѣдь	Сурьма
Золото	Натрій	Сѣра
Индій	Неодимій	Таллій
Иридій	Неемъ	Танталъ
Иттербій	Никкель	Теллуръ
Иттріій	Ніобій	Титанъ
Іодъ	Олово	Торій
Кадмій	Осмій	Тулій
Калій	Палладій	Углеродъ
Кальцій	Платина	Уранъ
Кислородъ	Присоединитъ.	Фосфоръ
Кобальтъ	Родій	Фторъ
Кремній	Ртуть	Хлоръ
Криптопъ	Рубидій	Хромъ
Ксенонъ	Рутеній	Цезій
Лантанъ	Самарій	Церій
Литій	Свинецъ	Цинкъ
Магній	Селенъ	Цирконій
Марганецъ	Серебро	Эрбій
Молибденъ	Скандій	
Мышьякъ	Стронцій	

Элементы. Вещества, которыя при химическихъ превращеніяхъ могутъ только увеличиваться въ вѣсѣ, или *элементы* въ небольшомъ числѣ встрѣчаются въ природѣ, большая же часть готовится искусственно, т. е. получается изъ ихъ соединеній (стр. 39). Способы, при помощи которыхъ выделяются элементы, будутъ разсмотрѣны поздѣе. Но для того, чтобы получить первоначальное понятіе объ этихъ важнѣйшихъ веществахъ химіи, необходимо предварительно охарактеризовать въ главнѣйшихъ чертахъ элементы и нѣкоторые ихъ соединенія, главнымъ образомъ, посылку, поскольку они извѣстны начинающему изъ наблюденій повседневной жизни.

Въ виду того, что число элементовъ превосходитъ 70, является необходимымъ раздѣлить элементы на группы. Это дѣлается на основаніи большаго или меньшаго сходства элементовъ и ихъ соединеній. Такъ какъ объ этомъ сходствѣ можно судить на основаніи болѣе подробныхъ свѣдѣній, то здѣсь невозможно излагать принципы принятаго дѣленія; эти принципы выясняются въ концѣ книги.

Прежде всего элементы дѣлятся на *неметаллы* и *металлы*. Если послѣдніе, составляющіе гораздо большее число, обладаютъ извѣстными, легко распознаваемыми свойствами, которыя связаны съ понятіемъ о металлѣ и которыя мы находимъ у серебра, железа, свинца, для неметалловъ нѣтъ такого общаго признака; напротивъ, они обнаруживаютъ большое разнообразіе различныхъ свойствъ. Дальнѣйшее подраздѣленіе двухъ этихъ группъ дѣлается на основаніи принципа химическаго подобія, т. е. соответственно сходству свойствъ ихъ производныхъ или соединеній. Отдѣльныя группы называются по особенно

известнымъ или характернымъ элементомъ, относящимся къ этимъ группамъ.

Относительно наилучшаго дѣленія элементовъ много было спора. Такъ какъ въ данномъ случаѣ дѣло идетъ не о такомъ вопросѣ, который можно было бы рѣшить положительно или отрицательно, но приходится принимать во вниманіе степень целесообразности различныхъ доводовъ, то понятно, что единогласнаго рѣшенія не найдено, да такое и не имѣетъ сликомъ важнаго значенія. Во всякомъ случаѣ въ настоящее время нужно признать, что каждая подобнаго рода схема является односторонней, такъ какъ стараются выдвинуть нѣкоторые сходы въ ущербъ другимъ, и что поэтому въ интересахъ занимающихся лучше понять возможность различныхъ дѣленій, нежели сюзить свой кругозоръ, допустить существованіе „абсолютно“ лучшей системы. Последующая группировка представляетъ обзоръ элементовъ.

А. Неметаллы.

В. Металлы.

А. Водородъ и галоиды	Г. Щелочные металлы	} легкие металлы.
В. Группа кислорода	Г. Щелочно-земельные металлы	
С. Группа азота	Н. Металлы земель	} тяжелые металлы.
Д. Группа углерода	І. Группа желѣза	
Е. Группа аргона	К. Группа мѣди	
	Л. Остальные металлы	

Предыдущая группировка ни въ какомъ случаѣ не представляется идеальной, но она имѣетъ то преимущество, что связываетъ важнейшія естественныя группы элементовъ.

Два подраздѣленія металловъ, на легкіе и тяжелые, получились такимъ образомъ, что въ первое отнесены металлы, плотность которыхъ не превышаетъ 4, тогда какъ ко второму принадлежатъ металлы съ большей плотностью. Съ этимъ различіемъ, довольно несущественнымъ и, повидимому, произвольнымъ, связаны важныя химическія отличія, которыя собственно и даютъ право на такое дѣленіе.

Теперь мы переходимъ къ характеристикѣ отдѣльных элементовъ.

Неметаллы.

А. Водородъ и галоиды.

Водородъ—бесцвѣтный газъ, труднѣе всѣхъ другихъ веществъ превращаемый въ жидкое и твердое состояніе. Онъ легче всѣхъ известныхъ веществъ: 1 к. ст. его при „нормальныхъ условіяхъ“, т.-е. при 0° и давленія, равномъ 76 ст. ртути, вѣситъ только 0,000090 гр. Въ природѣ свободнымъ въ замѣтныхъ количествахъ онъ не встрѣчается, хотя, по всей вѣроятности, очень незначительныя количества его имѣются въ воздухѣ.

Въ соединеніяхъ водородъ можно встрѣтить очень часто. Вода, покрывающая $\frac{1}{5}$ земной поверхности, представляетъ соединеніе водорода съ кислородомъ. Кроме того, водородъ находится почти во всѣхъ веществахъ, изъ которыхъ построены животныя и растительныя организмы.

Фторъ, слабо желтовато-зеленый газъ, въ свободномъ видѣ въ природѣ не встрѣчается и можетъ быть приготовленъ только съ большою затрудненіемъ, потому что онъ сейчасъ же вступаетъ во взаимодействіе почти со всѣми веществами.

Соединенія его въ природѣ не рѣдки; наиболѣе извѣстное—*машиновый шпатель*.

Хлоръ также не встрѣчается въ природѣ въ свободномъ видѣ и приходится готовить его изъ соединеній. Онъ представляетъ желто-зеленый газъ, имѣетъ удушливый запахъ и вредно дѣйствуетъ на всѣ живыя существа. Умѣреннымъ давленіемъ его можно сгустить въ маслообразную жидкость желто-зеленаго цвѣта, изготовляемую фабричнымъ способомъ и отправляемую въ продажу въ металлическихъ сосудахъ. Хлоръ также обладаетъ способностью очень легко вступать въ химическія соединенія.

Соединенія хлора широко распространены въ природѣ. Самое важное и самое извѣстное—*поваренная соль*, всѣмъ хорошо знакомое бѣлое, растворимое въ водѣ вещество, которое мы обыкновенно прибавляемъ почти во всѣ наши пищевыя вещества.

Соляная кислота представляетъ соединеніи хлора съ водородомъ.

Бромъ—темная красно-бурая жидкость, просвѣчивающая линія въ очень тонкихъ слояхъ, одинъ изъ немногихъ элементовъ, жидкихъ при обыкновенной температурѣ. Уже при комнатной температурѣ онъ легко превращается въ желто-красныя тяжелыя пары съ очень непріятнымъ запахомъ и сильно раздѣвляющимъ образомъ дѣйствуетъ на всѣ организмы. Онъ раздѣляетъ съ фторомъ и хлоромъ большую способность къ соединенію, хотя въ меньшей степени, нежели названные элементы. Въ природѣ свободный бромъ не встрѣчается.

Изъ соединеній брома наиболѣе извѣстное *бромистый калий*, соль бѣлаго цвѣта, легко растворяющаяся въ водѣ, имѣющая примѣненіе въ медицинѣ и фотографіи. Бромистыя соединенія хотя и распространены въ природѣ, однако, большей частью въ незначительномъ количествѣ, такъ что бромъ уже принадлежитъ къ числу нѣскольکو болѣе рѣдкихъ элементовъ.

Иодъ—твердое, кристаллическое вещество темнофіолетоваго цвѣта съ блескомъ, приближающимся къ блеску металловъ. При комнатной температурѣ онъ мало испаряется, хотя достаточно для того, чтобы издавать ощутимый, непріятный запахъ. При болѣе высокой температурѣ онъ плавится и превращается въ паръ съ красивой фіолетовой окраской.

Иодъ растворяется въ различныхъ жидкостяхъ, давая растворы то бурого, то фіолетоваго цвѣта. Растворъ іода въ винномъ спиртѣ, подъ названіемъ іодной тинктуры, находитъ медицинское примѣненіе. Она представляетъ собой бурую жидкость, которая имѣетъ запахъ обѣихъ своихъ составныхъ частей.

Въ природѣ въ свободномъ видѣ іодъ не встрѣчается; его соединенія скудно распространены. Многостороннее примѣненіе находитъ *іодистый калий*, благо цвѣта соль, легко окрашивающаяся въ желтый до бурого цвѣта отъ выдѣленія іода.

В. Группа кислорода.

Кислородъ—газь, образующій составную часть атмосфернаго воздуха (около $\frac{1}{5}$) и, какъ таковой, играющей чрезвычайно важную роль въ живой природѣ. Работа или энергія, которая требуется организмамъ для выполненія ихъ функций, возникаетъ, благодаря соединенію веществъ, входящихъ въ составъ организмовъ, съ кислородомъ. Точно такъ же обуславливаются дѣйствіемъ кислорода все явленія горѣнія, съ помощью которыхъ мы нагреваемъ наши дома и приводимъ въ движеніе наши машины.

Газообразный кислородъ въ тонкихъ слояхъ безцвѣтенъ, въ очень толстыхъ — голубой. Очень сильнымъ охлажденіемъ его можно сгустить въ синеватую жидкость, кипящую при— 180° .

Кромѣ громадныхъ массъ кислорода, находящихся въ свободномъ видѣ въ воздухѣ, еще болѣе колоссальныя количества этого элемента заключаются въ соединеніяхъ. Большая часть сложныхъ веществъ, находящихся на поверхности земли, содержитъ кислородъ. Наиболее важное значеніе изъ нихъ имѣетъ вода (ср. стр. 44). По всеу кислородъ значительно превосходитъ все другіе элементы на земной поверхности.

Благодаря громадному значенію кислорода и его соединеній для всей жизни и благодаря чрезвычайно многочисленнымъ соединеніямъ, которыя онъ образуетъ, этотъ элементъ занимаетъ въ химіи особенно выдающееся положеніе и долженъ быть отмѣченъ, какъ самый важный изъ всѣхъ.

Сѣра—хорошо извѣстное желатаго цвѣта твердое вещество, которое плавится при 120° въ жидкость медяннаго цвѣта и легко воспламеняется на воздухѣ. Въ такомъ случаѣ она сгораетъ синимъ пламенемъ въ газообразное кислородное соединеніе, легко узнаваемое по своему рѣзкому запаху.

Сѣра не проводитъ электричества и при треніи легко электризуется отрицательно.

Въ природѣ сѣра очень распространена. Именно она встрѣчается въ громадныхъ количествахъ въ вулканическихъ областяхъ, частью въ чистомъ видѣ, частью загрязненной землистыми примѣсями. Кромѣ того, не малыя количества сѣры находятся въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ, благодаря торфу или бурому углю, совершается разложеніе солей, содержащихъ сѣру.

Въ химическихъ соединеніяхъ сѣру можно встрѣтить въ еще большемъ изобиліи, чѣмъ въ элементарномъ состояніи. Въ качествѣ наиболее извѣстныхъ подобнаго рода веществъ можно назвать *нитръ* и *серный колчеданъ*.

Благодаря своему рѣзкому и неприятному запаху, кромѣ только что упомянутыхъ кислородныхъ соединений сѣры, обращаетъ на себя вниманіе еще одно водородное соединеніе. Это вещество образуется при гниеніи многихъ животныхъ веществъ, напримѣръ, яиць, и появляющійся при этомъ „запахъ тухлыхъ яиць“ на самомъ дѣлѣ оказывается запахомъ соединенія сѣры съ водородомъ.

Селенъ и теллуръ—два весьма рѣдкихъ элемента, соединенія которыхъ сходны съ соединеніями сѣры, между тѣмъ какъ свободные элементы обладаютъ отличными свойствами. Селенъ обыкновенно твердое вещество темно-краснаго цвѣта, которое не проводитъ электричество; но, кромѣ того, известна одна форма селена, которая имѣетъ полуметаллическій блескъ и нѣкоторую электропроводность. Въ природѣ встрѣчается почти только соединенія селена, иногда же онъ встрѣчается въ видѣ слѣдовъ, какъ спутникъ сѣры.

Теллуръ—твердое вещество сѣраго цвѣта, съ металлическимъ блескомъ, проводитъ электричество, какъ металлъ, и въ природѣ также встрѣчается большей частью въ соединеніяхъ.

С. Группа азота.

Азотъ, газообразный элементъ, встрѣчается преимущественно въ свободномъ состояніи; количество соединеній азота, въ противоположность элементарному азоту, въ природѣ незначительно. Азотъ образуетъ главную составную часть атмосфернаго воздуха, который представляетъ собой смѣсь (не химическое соединеніе) изъ $\frac{2}{5}$ азота и $\frac{1}{5}$ кислорода по объему. Какъ можно заключить на основаніи известныхъ свойствъ воздуха, азотъ—бесквѣтный газъ, лишенный запаха и вкуса. Сильнымъ охлажденіемъ его также можно сгустить въ жидкость, однако, труднѣе, чѣмъ кислородъ; точка кипѣнія его лежитъ ниже точки кипѣнія кислорода, именно при -194° .

Хотя соединенія азота по количеству уступаютъ свободному азоту, тѣмъ не менѣе они имѣютъ очень важное значеніе, такъ какъ важнѣйшія составныя части растений и животныхъ являются азотистыми соединеніями. Именно, вещество мускуловъ и содержимое кѣловокъ, въ которомъ сосредоточивается собственно жизнедѣятельность, такъ называемая протоплазма, содержатъ въ себѣ азотъ.

Изъ числа болѣе известныхъ азотистыхъ соединеній мертваго царства слѣдуетъ указать *салитру* и *хлористый аммоній*.

Элементарный азотъ въ противоположность до сихъ поръ называемымъ элементамъ лишь въ очень слабой степени обладаетъ способностью вступать въ химическое взаимодействіе съ другими веществами. Поэтому его можно характеризовать, какъ химически недѣятельный или индифферентный элементъ. А потому для полученія азотистыхъ соединеній нельзя большей частью исходить изъ элементарнаго азота, какъ такового, но приходится готовить желаемое вещество изъ другихъ азотистыхъ соединеній.

Фосфоръ—элементъ, который примыкаетъ къ азоту не по сходству его въ элементарномъ состояніи, но по сходству соответствующихъ со-

единений. Сами свободные элементы оказываются чрезвычайно несходными.

Фосфоръ извѣстенъ въ двухъ различныхъ формахъ, которыя хотя и обладаютъ совершенно различными свойствами, но въ химическомъ смыслѣ обѣ представляютъ элементарный фосфоръ. Это вытекаетъ изъ того, что обѣ формы при взаимодѣйствіи съ другими веществами всегда даютъ одни и тѣ же соединенія въ одномъ и томъ же отношеніи, и что онѣ безъ остатка могутъ превращаться одна въ другую. Ихъ различіе нужно понимать приблизительно такъ же, какъ различіе между водой и льдомъ, только у фосфора превращеніе совершается не такъ легко.

Первая форма фосфора представляетъ собой полупрозрачное, слабо желтоватое вещество, обладающее свойствомъ свѣтиться во влажномъ воздухѣ; при этомъ оно дымитъ и превращается въ кислую жидкость. Это зависитъ отъ того, что фосфоръ уже при обыкновенной температурѣ соединяется съ кислородомъ; онъ подвергается медленному горѣнію. При нѣсколько повышенной температурѣ медленное горѣніе переходитъ въ быстрое, причемъ фосфоръ сгораетъ яркимъ желтовато-бѣлымъ пламенемъ, образуя бѣлый дымъ.

Другая форма фосфора оказывается темно-краснымъ порошкомъ, который на воздухѣ не дымитъ, не свѣтится и замѣтно не окисляется. Даже воспламеняется этотъ *красный фосфоръ* гораздо труднѣе, чѣмъ только-что упоминавшійся *желтый фосфоръ*; но разъ воспламенившись, онъ горитъ точно такъ же, какъ и желтый.

Обѣ формы дѣйствіемъ теплоты можно превратить одну въ другую; обнаруживающіеся при этомъ отношенія будутъ позднѣе разсмотрѣны болѣе подробно.

Въ природѣ встрѣчаются только соединенія фосфора. Они также играютъ важную роль въ живой природѣ. Кости позвоночныхъ животныхъ содержатъ въ себѣ соединенія фосфора и служатъ исходнымъ матеріаломъ для полученія элемента.

Мышьякъ очень близко примыкаетъ къ фосфору по своимъ соединеніямъ и даже въ элементарномъ состояніи имѣетъ съ нимъ нѣкоторое сходство. Онъ представляетъ собой вещество черного цвѣта съ слабымъ металлическимъ блескомъ, которое даже по отношенію къ электричеству, подобно металлу, оказывается проводникомъ. При нагреваніи, предварительно не плавясь, онъ превращается въ паръ; равнымъ образомъ и паръ при охлажденіи непосредственно переходитъ въ твердый мышьякъ.

Въ природѣ мышьякъ встрѣчается какъ въ элементарномъ состояніи, такъ и въ соединеніяхъ, именно съ тяжелыми металлами.

Замѣчательнымъ свойствомъ мышьяка является его очень сильная ядовитость. Всѣ соединенія этого элемента болѣе или менѣе ядовиты. Большинство отравленій мышьякомъ происходитъ отъ кислороднаго соединенія этого элемента, которое въ обыденной жизни называютъ бѣлымъ мышьякомъ или просто мышьякомъ; это—порошокъ бѣлаго цвѣта, почти лишенный вкуса и мало растворимый въ водѣ.

Д. Группа углерода.

Углеродъ. Особенность, уже отмѣченная у некоторыхъ прежде названныхъ элементовъ и состоящая въ томъ, что бывають различныя твердыя формы, дающія совершенно одинаковые продукты превращенія, выражена у углерода въ самомъ рѣзкомъ видѣ, потому что этотъ элементъ извѣстенъ въ трехъ совершенно различныхъ формахъ. Обыкновенный черный уголь, чистѣйшую форму котораго представляетъ сажа, затѣмъ графитъ, материалъ карандашей и, наконецъ, алмазь, безцвѣтный съ сильнымъ свѣтопреломленіемъ и чрезвычайно твердый благородный камень,—все состоитъ изъ углерода и при всѣхъ химическихъ превращеніяхъ даетъ одинаковые конечные продукты въ одинаковыхъ количественныхъ отношеніяхъ.

Помимо этихъ формъ элементарнаго углерода, которыя въ природѣ оказываются по большей части загрязненными благодаря примѣсямъ, существуютъ безчисленныя соединенія или производныя углерода. И притомъ, съ одной стороны, углеродъ встрѣчается въ огромныхъ количествахъ въ мертвомъ царствѣ (известняки), съ другой стороны образуетъ также постоянную составную часть всѣхъ *организмовъ*. Различныя углеродистыя соединенія, встрѣчающіяся въ животномъ и растительномъ царствѣ, при химическихъ поздѣйствіяхъ являютъ причиной появленія безчисленныхъ дальнѣйшихъ соединеній. По сравненію со всѣми элементами углеродъ одаренъ въ наибольшей степени способностью давать разнообразныя производныя и чуждо вещества, содержащихъ углеродъ, въ такой степени превосходитъ число соединеній другихъ элементовъ, что химія углеродистыхъ соединеній подъ именемъ *органической химіи* составляетъ особую и притомъ по числу извѣстныхъ веществъ наибольшую часть всей химіи.

Эти *органическія соединенія* въ простѣйшемъ случаѣ состоятъ изъ углерода и водорода; къ нимъ принадлежатъ керосинъ, который представляется смѣсь различныхъ, по составу и свойствамъ близко стоящихъ „углеводородовъ“. Вещества, разсматриваемыя подъ именемъ *жировъ*, а равнымъ образомъ крахмалистыя и сахаристыя вещества, особенно обильно встрѣчающіяся въ растеніяхъ, кромѣ того, содержатъ еще кислородъ. Бѣлковыя вещества, изъ которыхъ построены мускулы и нервы и въ которыхъ, главнымъ образомъ, совершаются химическіе процессы жизни, содержатъ въ себѣ, кромѣ названныхъ элементовъ, еще азотъ и болѣею частью также серу и фосфоръ. Во всѣхъ этихъ веществахъ легко можно узнать присутствіе углерода, если ихъ сильно нагрѣть. „Обугливаніе“, наступающее въ такомъ случаѣ, въ сущности, состоитъ въ томъ, что другіе элементы выделяются въ формѣ летучихъ соединеній и часть углерода, не удаляющаяся съ этими соединеніями, остается въ формѣ первого угля.

На ряду съ кислородомъ углеродъ можно назвать важнѣйшимъ элементомъ.

Кремній—элементъ, въ свободномъ состояніи не встрѣчающійся на землѣ. Въ формѣ кислороднаго соединенія, называемаго *кремневою кислотою* основы химы.

лотой, и его производныхъ кремній, напротивъ, является однимъ изъ самыхъ распространенныхъ элементовъ.

Кремній, подобно углероду, можетъ получаться въ различныхъ формахъ, въ видѣ бурого порошка и въ видѣ хрупкой массы сѣраго, какъ у желѣза, цвѣта, съ металлическимъ блескомъ; послѣдняя оказывается проводникомъ электричества.

Кислородное соединеніе кремнія, кремневая кислота, въ формѣ кварца образуетъ значительную часть матеріала земной коры и горъ. Соединенія кремневой кислоты съ различными металлами, именно изъ группы легкихъ металловъ, входятъ въ составъ большинства горныхъ породъ. Такимъ образомъ, кремній по существу является элементомъ твердой земной коры.

Боръ, элементъ, не обильно встрѣчающійся въ природѣ, въ свободномъ видѣ никогда не попадается; приходится готовить его изъ соединенийъ. Свойства элементарнаго бора весьма сходны съ свойствами кремнія.

Наиболѣе важнымъ является также соединеніе бора съ кислородомъ. Оно содержится въ *бурѣ*, одной соли, употребляемой для напилья и для некоторыхъ другихъ техническихъ цѣлей, — это самое извѣстное изъ всѣхъ соединений бора.

Е. Группа аргона.

Въ атмосферномъ воздухѣ находится въ очень ничтожныхъ количествахъ нѣсколько газовъ, которые были открыты лишь въ послѣднее время и которые отличаются той особенностью, что ни одинъ изъ нихъ не удается перевести въ какое-нибудь химическое соединеніе. Поэтому они извѣстны только въ элементарномъ состояніи.

Раньше всѣхъ стала извѣстна *арганъ*, находящійся въ воздухѣ въ количествѣ нѣсколько болѣе $\frac{1}{100}$ по объему и остающійся послѣ того, какъ другія составныя части переведены въ твердыя химическія соединенія. Это — безвѣдный газъ, который, при отсутствіи способности къ химическимъ соединеніямъ, также лишенъ запаха и вкуса; его плотности больше плотности воздуха.

Кромѣ аргона, открыто еще нѣсколько газовъ, въ химическомъ отношеніи однаково инертныхъ. Они также находятся въ воздухѣ, но въ еще гораздо меньшихъ количествахъ; нѣкоторые рѣдкіе минералы заключаютъ въ себѣ замѣтные количества этихъ газовъ. Они носятъ названія: *гелій*, *неонъ* и *ксенонъ*.

Легкіе металлы.

Г. Металлы щелочной группы.

Металлы этой группы имѣютъ много общихъ свойствъ. Ихъ плотности незначительны, отчасти меньше даже, чѣмъ плотность воды. Ихъ способность образовывать химическія соединенія выражена чрезвычайно

рѣзко, такъ что въ природѣ въ свободномъ видѣ они никогда не встрѣчаются, но могутъ быть получены изъ ихъ соединеній лишь съ помощью весьма энергичныхъ средствъ. Благодаря своей значительной способности къ соединеніямъ, они обладаютъ свойствомъ химически дѣйствовать на большинство другихъ веществъ, такъ что сохранять ихъ можно только при особенныхъ предосторожностяхъ.

Калій. Этотъ легкій металлъ на свѣжемъ срѣзѣ имѣетъ красивый блескъ серебра; онъ очень легко плавится и уже при обыкновенной температурѣ мягокъ, какъ воскъ. При красномъ каменіи онъ превращается въ паръ.

Въ природѣ встрѣчаются лишь соединенія калія. Какъ наиболее извѣстныя, можно назвать двѣ соли бѣлаго цвѣта—*селитру* и *поташъ*. Важнѣйшимъ соединеніемъ является *карналитъ*, который добывается въ некоторыхъ мѣстахъ Германіи въ громадныхъ количествахъ, очевидно, какъ остатокъ отъ испаренія прежде существовавшаго моря. Растенія для своего роста нуждаются въ соединеніяхъ калія и тамъ, гдѣ таковыхъ не имѣется въ почвѣ, онъ вносится въ качествѣ удобрения въ формѣ карналита или приготовляемого изъ него болѣе богатаго каліемъ соединенія—хлористаго калія.

Разнообразныя соединенія калія играютъ очень важную роль въ технику. Также въ организмѣ человека и животныхъ калій имѣетъ важное значеніе; онъ образуетъ существенную составную часть красныхъ кровяныхъ тѣлецъ крови.

Къ калію примыкаютъ элементы *рубидій* и *цезій*. Свойства ихъ почти тождественны со свойствами калія, какъ въ видѣ элементовъ, такъ и въ соединеніяхъ, только, въ противоположность калію, они встрѣчаются въ природѣ крайне скудно.

Натрій по своимъ свойствамъ очень похожъ на калій. Его соединенія встрѣчаются также въ природѣ въ огромныхъ количествахъ. Самое извѣстное и самое важное среди нихъ—*поваренная соль* (стр. 45)—состоитъ изъ натрія и хлора. *Сода* и *глауберова соль* представляютъ собой также соединенія натрія.

Литій, рѣдкій элементъ, по своимъ свойствамъ и соединеніямъ мѣже всего подходитъ къ остальнымъ элементамъ этой группы. Литій не имѣетъ какого-либо значительнаго примененія.

Г. Щелочноземельные металлы.

Элементы этой группы раздѣляютъ съ щелочными металлами общее свойство, выражающееся въ малой плотноти и сильной развитой способности къ соединеніямъ. Но если щелочные металлы нельзя помѣстить на воздухѣ безъ того, чтобы они тотчасъ же не соединялись съ кислородомъ, щелочноземельные въ сухомъ состояніи болѣею частью остаются безъ измѣненія. Они также вязче и труднѣе плавятся и улетучиваются, чѣмъ щелочные, следовательно, въ болѣе степеніи обладаютъ свойствами обыкновенныхъ металловъ.

Магній, металл бѣлаго цвѣта, почти-что напоминаетъ олово; на воздухѣ при низкой температурѣ онъ не плавится. При нагреваніи онъ воспламеняется и сгораетъ ослабительнымъ свѣтомъ, давая соединеніе съ кислородомъ.

Соединенія магнія весьма обильно распространены въ природѣ. Почти всѣ минералы, содержащіе кремневую кислоту, содержатъ также магній въ формѣ кремнекислаго соединенія; кромѣ того, есть еще минералы, въ которыхъ заключается магній. Некоторые соединенія магнія применяются въ житейской практикѣ. Важнѣйшія изъ нихъ—*магнезитъ*, кислородное соединеніе металла, и *горькая соль*.

Металлическій магній также не встрѣчается въ природѣ, какъ и всѣ другіе легкіе металлы.

Кальцій въ свободномъ состояніи мало изученъ. Въ природѣ соединенія этого элемента находятся въ очень большомъ количествѣ и принимаютъ существенное участіе въ строеніи земной коры.

Изъ такихъ соединеній слѣдуетъ упомянуть *известнякъ* и *доломитъ*; второе изъ названныхъ соединеній содержитъ на ряду съ кальціемъ еще магній.

Особенно чистую форму известняка представляетъ мраморъ, употребленіе котораго извѣстно. Известнякъ является матеріаломъ для известки. Гипсъ и цементъ, которые находятъ одинаковое примѣненіе съ известкой, также содержатъ въ себѣ кальцій. Въ техникѣ соединенія кальція находятъ разностороннее примененіе.

Стронцій и *барій*—два элемента, по цѣлхъ отношеніяхъ близкіе къ кальцію. Но соединенія ихъ встрѣчаются въ гораздо меньшемъ количествѣ, хотя ихъ и нельзя назвать рѣдкими въ собственномъ смыслѣ.

Наконецъ, можно указать въ числѣ элементовъ этой группы еще *бериллій*. Его отношеніе къ остальнымъ таково же, какъ отношеніе литія къ другимъ щелочнымъ металламъ, т.-е. онъ обнаруживаетъ много сходства съ остальными, нежели остальные другъ съ другомъ. Это—рѣдкій элементъ, который получилъ свое названіе отъ минерала *бирилла*, въ которомъ онъ находится.

Н. Металлы земель.

Металлы этой группы имѣютъ характеръ обменныхъ металловъ въ еще болѣе рѣзко выраженной формѣ, чѣмъ у предыдущей группы. Среди очень многихъ металловъ, которые можно было бы здѣсь назвать, заслуживаютъ нашего вниманія только одинъ—*алюминій*, такъ какъ всѣ другіе встрѣчаются въ природѣ столь рѣдко, что ни по отношенію къ составу твердой оболочки земли, ни даже по техническому или медицинскому примѣненію они не играютъ какой-либо выдающейся роли.

Алюминій, не встрѣчающійся въ свободномъ видѣ въ природѣ, весьма распространенъ въ видѣ кислороднаго соединенія и его производныхъ, и послѣ кислорода и кремнія этотъ элементъ занимаетъ третье мѣсто по обширности распространенія въ земной корѣ. Онъ составляетъ почти-

что неизбежную составную часть горных породъ, содержащих кремневую кислоту. Когда подъ влияніемъ воды и другихъ атмосферныхъ воздѣйствій породы разрушаются механически и химически, то выдѣляется *глина*—соединеніе, состоящее изъ кремнія и алюминія вмѣстѣ съ кислородомъ (и водородомъ), и въ различныхъ формахъ образуетъ главную составную часть осадочныхъ и слонистыхъ породъ. Примѣненіе глины имѣетъ также очень важное значеніе въ технику для изготовленія кирпичей, посуды и разнообразныхъ формованныхъ предметовъ.

Металлы алюминій уже въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ съ помощью электрическаго тока вырабатываются въ громадныхъ количествахъ изъ его соединеній. Онъ представляетъ, какъ извѣстно, бѣлый легкий металлъ, который хорошо переноситъ сухой воздухъ, но въ водѣ, содержащей соли, разъѣдается легко.

Прочіе весьма рѣдкіе металлы земель описывать здѣсь не приходится. Лучше всего извѣстны послѣ названія: скандій, иттрий, лантанъ, церій, неодимъ, празодимъ и иттербій.

Тяжелые металлы.

I. Металлы группы желѣза.

Желѣзо—элементъ, свойства котораго по его всеобщему употребленію очень хорошо извѣстны. Оно представляетъ собой твердый, крайне трудно плавящійся металлъ, который въ совершенно сухомъ воздухѣ не измѣняется, а во влажномъ и водѣ въліяніемъ различныхъ веществъ весьма легко ржавѣетъ, т. е. образуетъ соединеніе съ кислородомъ воздуха.

Нѣсколько отличныя свойства, обнаруживаемыя желѣзомъ въ видѣ чугуна, ковачнаго желѣза и стали, зависятъ отъ незначительныхъ примѣсей другихъ веществъ, среди которыхъ углеродъ играетъ самую важную роль. Свойства чистаго желѣза сходны больше всего съ свойствами ковачнаго и литого желѣза, это — самые чистые техническіе сорта желѣза.

Желѣзо въ элементарномъ состояніи встрѣчается въ природѣ лишь въ видѣ исключокій, но соединенія его весьма распространены повсюду и очень обильно. По частотѣ нахождения оно занимаетъ мѣсто послѣ алюминія, но преобладаетъ по сравненію съ кальціемъ и магниемъ.

Несмотря на то, что въ растительномъ и животномъ организмѣ соединенія желѣза находятя лишь въ незначительномъ количествѣ, однако, повидимому, они играютъ очень важную роль, потому что какъ красныя кровяныя тѣла позвоночныхъ животныхъ, такъ и зеленое вещество ассимилирующихъ растений содержатъ въ себѣ желѣзо.

Къ желѣзу примыкаютъ близкіе элементы *марганецъ*, *кобальтъ* и *никкель*. Всѣ они принадлежатъ къ менѣе часто встрѣчающимся элементамъ, хотя еще не рѣдкимъ.

Марганецъ, какъ металлъ, очень походитъ на желѣзо, но только онъ еще легче ржавѣетъ, чѣмъ желѣзо, и при этомъ покрывается темно-бурымъ кислороднымъ соединеніемъ. Какъ металлъ, онъ мало находитя

примѣненія. Напротивъ, его кислородное соединеніе, которое, благодаря своему употребленію для производства гончарной краски, носить названіе *бруннитсйна* (*бурого ксилна*), имѣетъ разнообразное и важное примѣненіе въ технику.

Кобальтъ оказывается даже во влажномъ воздухѣ гораздо болѣе постояннымъ, чѣмъ желѣзо и марганецъ, но, какъ металлъ, не имѣетъ какого-либо замѣтнаго примѣненія. Наиболѣе замѣчательно у него то, что его кислородное соединеніе растворяется въ естествомъ съ темносинимъ цвѣтомъ. Поэтому оно примѣняется для изготовленія синей краски, кобальтовой синьки или эмалты, равно какъ для окраски стекла и обожженныхъ глиняныхъ издѣлій.

Никкель еще менѣе измѣняется на воздухѣ, чѣмъ кобальтъ, и поэтому имъ пользуются для изготовленія инструментовъ, которые должны выдерживать высокую температуру и влажность. Затѣмъ предметы, сделанные изъ другихъ металловъ, покрываютъ никкелемъ съ помощью электрическаго тока; такіе никкелированные предметы очень долго сохраняютъ серебрястый блескъ никкеля, потому что металлъ также довольно твердъ и тягучъ. Въ этомъ и заключается практическое значеніе этого элемента. *Соединенія* никкеля не играютъ никакой замѣтной роли.

Въ сплавѣ съ мѣдью и цинкомъ никкель образуетъ нейзильберъ.

Хромъ—металлъ, весьма похожій на желѣзо, только болѣе твердый и болѣе хрупкій; на воздухѣ совершенно не измѣняется, между тѣмъ какъ легко поддается дѣйствію некоторыхъ жидкостей. Какъ чистый металлъ, онъ не находитъ примѣненія, но какъ примѣсь къ стали служитъ для улучшенія качества послѣдней.

Въ природѣ онъ встрѣчается, главнымъ образомъ, въ видѣ кислороднаго соединенія, одновременно содержащаго желѣзо и называемаго *хромовымъ желѣзкомъ*.

Хромъ даетъ весьма разнообразныя соединенія, изъ которыхъ *хромовая кислота* и *хромовокислый калий* находятъ многостороннее примѣненіе въ технику. Краски желтый и красный красны являются производными хромовой кислоты.

По химическимъ отношеніямъ къ хрому близко стоятъ нѣсколько металлическихъ элементовъ, болѣе рѣдко встрѣчающихся и по нѣкоторымъ болѣе или менѣе важнаго значенія. Здѣсь можно упомянуть перечень ихъ названій. Это—*молибденъ*, *вольфрамъ*, *ураний*.

Въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ близкими къ металламъ группы желѣза оказываются два металла, *цинкъ* и *кадмій*, которые, съ другой стороны, обнаруживаютъ извѣстное сходство съ магніемъ.

Цинкъ, извѣстный металлъ сѣрвато-бѣлаго цвѣта, на воздухѣ нѣсколько болѣе устойчивъ, нежели желѣзо, но уступаетъ послѣднему въ трудноплавкости и механической прочности. Такъ какъ онъ легко можетъ раскапываться въ листы и палетки, то онъ употребляется для всѣхъ цѣлей, для которыхъ нуженъ въ формѣ листовъ не очень тягучій металлъ, довольно хорошо выдерживающій дѣйствіе воды.

Въ природѣ цинкъ встрѣчается только въ формѣ соединеній, среди которыхъ самое важное—соединеніе съ сѣрой, называемое *цинковой обманкой*.

Кадмій—очень похожий на цинкъ, только еще болѣе мягкій и легкоплавкій металл, который въ незначительныхъ количествахъ встрѣчается, какъ спутникъ цинка, въ его естественныхъ соединенияхъ или рудахъ. Кадмѣва желтъ или просто кадмій, такъ называемая краска, представляеть собой сѣрнистое соединеніе кадмія.

К. Металлы группы мѣди.

Соединяемые въ этой группѣ металлы отличаются отъ прочихъ разсмотрѣнныхъ болѣе устойчивостью по отношенію къ химическимъ воздѣйствіямъ воздуха и воды. Разумѣется, это не составляетъ пролифъ одинаковаго признака, потому что если нѣкоторые члены этой группѣ принадлежатъ къ благороднымъ металламъ, которые при обычныхъ условіяхъ вообще не измѣняются, другіе по влажнотѣ воздуха еще болѣе или менѣе быстро покрываются налетами кислородныхъ соединений, лишающихъ ихъ металлическаго блеска. Воздѣйствіе, однако, обыкновенно ограничивается поверхностью, такъ что всегда имѣется довольно значительная устойчивость по отношенію къ разрушительнымъ химическимъ вліяніямъ.

Въ непосредственной связи съ этимъ свойствомъ стоитъ одно обстоятельство, что эти металлы легче добываются изъ своихъ природныхъ соединений или рудъ, нежели разсмотрѣнные до сихъ поръ, и что ихъ довольно часто можно встрѣчать также въ свободномъ состояніи. Поэтому въ этой и слѣдующей за ней группахъ находятся металлы, которые впервые появились въ исторіи техники. Упомянутый въ древнѣйшихъ литературныхъ памятникахъ металл представляеть собой смѣсь, главной составной частью которой является типическій элементъ этой группы—мѣдь.

Мѣдь—извѣстный уже въ древности металлъ, красный цвѣтъ котораго не повторяется ни у какого другаго металла. Настоящій цвѣтъ мѣди можно видѣть лишь на свѣженриготовленныхъ поверхностяхъ, потому что на воздухѣ она быстро тускнѣеть и покрывается налетомъ кислородныхъ и сѣристыхъ соединений; этотъ налетъ между тѣмъ весьма тонкъ и даже спустя много лѣтъ замѣтно не утолщается.

Мѣдь оказывается прекраснымъ проводникомъ электричества и поэтому употребляется для всякаго рода электрическихъ проводовъ. Химическая стойкость мѣди вмѣстѣ съ ея ковкостью и высокой точкой плавленія обуславливають вообще весьма широкое примѣненіе мѣди въ технику.

Въ природѣ металлическая мѣдь встрѣчается, правда, не рѣдко; но все-таки гораздо чаще находятся соединенія мѣди съ сѣрой и кистородомъ.

Изъ числа болѣе извѣстныхъ соединений мѣди слѣдуетъ назвать *мѣдный купоросъ*, кристаллическую соль синяго цвѣта.

Свинецъ—мягкій сѣраго цвѣта металлъ съ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ и низкой точкой плавленія. Онѣже разрѣзы обнаруживаютъ сильный металлическій блескъ, но они очень быстро тускнѣютъ на воз-

духъ, благодаря поглощенію кислорода. Налетъ остается тонкимъ, и такимъ образомъ свинецъ очень долго противостоитъ дальнейшему разрушенію. Точно такъ же онъ относится и ко многимъ другимъ вреднымъ агентамъ, такъ что свинецъ является необходимымъ на химическихъ фабрикахъ, на которыхъ приготовляются ѣдкія вещества.

Благодаря своей значительной мягкости, чистый свинецъ не имѣетъ большого примѣненія. Сплавленіемъ съ другими металлами ему можно придать большую твердость, безъ ущерба его химической устойчивости. Онъ служитъ также для покрытія другихъ металловъ, именно жолѣза.

Въ природѣ свинецъ встрѣчается, главнымъ образомъ, въ видѣ сѣрнистаго соединенія, которое называется *свинцовымъ блескомъ* и является самой важной свинцовой рудой.

Свинцовыя соединенія употребляются въ технику во многихъ случаяхъ. *Свинцовый налетъ*—соединеніе съ кислородомъ, *свинцовый сахаръ*—соединеніе съ уксусной кислотой.

Свинцовыя соединенія дѣйствуютъ на организмы, какъ изнурительныя яды, т.-е. воздѣйствія малыхъ количествъ, которыя съ одного раза остаются незамѣтными, суммируются и вызываютъ, въ концѣ-концовъ, весьма серьезные болѣзненные явленія.

Во многихъ отношеніяхъ на свинецъ походитъ рѣдкій элементъ *галій*, въ другихъ отношеніяхъ приближающійся къ щелочнымъ металламъ.

Ртуть—при обыкновенной температурѣ жидкій металлъ, замерзающій при -32° и кипящій при $+357^{\circ}$. Ртуть принадлежитъ къ числу „благородныхъ“ металловъ, потому что сохраняетъ свой блескъ во влажномъ воздухѣ, т.-е. не соединяется съ кислородомъ. Но при повышенной температурѣ она вступаетъ въ соединеніе (стр. 39).

Какъ единственный металлъ, жидкій при обыкновенной температурѣ, ртуть находитъ широкое примѣненіе для физическихъ аппаратовъ, термометровъ и барометровъ, а также еще въ другихъ случаяхъ научной техники. Благодаря неизмѣлемости на воздухѣ и большой плотности, значительно повышается ее пригодность еще и въ другихъ случаяхъ научной и заводской техники.

Въ природѣ она встрѣчается въ свободномъ состояніи, но главнымъ образомъ, въ видѣ сѣрнистаго соединенія, которое носитъ названіе *киновари*; краска того же названія представляетъ особенно чистую сѣрнистую ртуть, обычно приготовляемую искусственнымъ путемъ.

Растворимыя соединенія ртути дѣйствуютъ какъ сильныя яды; они находятъ широкое примѣненіе въ медицинѣ.

Серебро—блѣдно цвѣтъ металлъ, во влажномъ воздухѣ не измѣняющійся. Вурватый налетъ, который иногда встрѣчается на серебряныхъ предметахъ, обусловливается образованіемъ сѣрнистаго соединенія подъ влияніемъ воздуха или другихъ веществъ, содержащихъ сѣру.

Благодаря сравнительно скудному распространенію, серебро принадлежитъ къ числу драгоценныхъ металловъ; на цѣности и прочности серебра на воздухѣ основывается широкое примѣненіе его въ качествѣ монетнаго металла.

Въ природѣ серебро встрѣчается отчасти въ металлическомъ видѣ, отчасти въ соединеніи съ сѣрой и мышьякомъ.

Соединения серебра находятъ широкое примѣненіе въ фотографіи, потому что многія изъ нихъ обладаютъ способностью измѣняться на свѣту и поэтому ими можно пользоваться для приготовления свѣтовыхъ картинъ. Для этой цѣли служатъ преимущественно соединенія съ галлондами, хлоромъ, бромомъ и іодомъ. Соединенія серебра оказываютъ ядовитое дѣйствіе на организмы.

Ляписъ, представляетъ растворимую соль серебра, жгучее дѣйствіе котораго находятъ примѣненіе въ медицинѣ. Почернѣніе частей тѣла, обработанныхъ ляписомъ, основывается на измѣненіи отъ свѣта образовавшихся соединеній серебра. Въ лабораторіи растворъ ляписа служитъ реактивомъ на галлоиды.

L. Остальные металлы.

Мало систематизированное помѣщеніе въ одну общую послѣднюю группу всѣхъ металловъ, по вошедшихъ въ предыдущія группы, въ цѣлихъ предварительнаго обзора оправдывается тѣмъ, что число болѣе важныхъ и болѣе вѣстныхъ металловъ, которые придется здѣсь разсматривать, оказывается, не велико. Болѣе обстоятельное дѣяніе, основанное на химическихъ отношеніяхъ, будетъ сообщено въ концѣ книги.

Эти послѣдніе металлы распадаются на двѣ естественныя подгруппы, изъ которыхъ одна обнимаетъ неблагородныя, т.-е. на воздухѣ химически измѣняющіеся, другая—благородныя металлы. Къ первой принадлежатъ *сурьма, висмутъ и олово*, къ другой—*золото, платина* и редетвенные иль металлы. Къ первой подгруппѣ нужно причислить, кромѣ того, еще нѣсколько другихъ металловъ, которые, благодаря ихъ рѣдкости и малому значенію, не требуютъ здѣсь описанія, но ради полноты ихъ достаточно только поименовать.

Сурьма—бѣлаго цвѣта хрупкій металлъ, который плавится при красномъ каленіи и на воздухѣ почти-что не измѣняется. При нагреваніи онъ довольно легко сгораетъ, давая соединеніе съ кислородомъ, которое въ нагрѣтомъ состояніи—желтаго цвѣта, въ охлажденномъ—бѣлаго.

Въ природѣ оно встрѣчается, главнымъ образомъ, въ формѣ сѣрнистаго соединенія, которое имѣетъ сѣрпій металлическій блескъ и носитъ названіе *сурьминаго блеска*.

Чистая металлическая сурьма не имѣетъ технического примѣненія. Въ сплавѣ со свинцомъ она даетъ такъ-наз. твердый свинецъ „гартъ-блей“ (стр. 56) и типографскій металлъ.

Различныя соединенія сурьмы находятъ примѣненіе въ медицинѣ, благодаря ихъ дѣйствію, возбуждающему рвоту. Наиболѣе извѣстенъ *рвотный камень*—соль, имѣющая сложный составъ.

Благодаря общимъ химическимъ отношеніямъ, сурьму слѣдовало бы поставить рядомъ съ мышьякомъ, съ которымъ она во многихъ отношеніяхъ очень близка. Однако, металлическій характеръ у сурьмы и висмута, приближающагося къ сурьмѣ, выраженъ такъ рѣзко, что казалось, цѣлесообразнѣе помѣстить оба въ этомъ мѣстѣ.

Висмутъ—бллаго, слегка красноватаго цвѣта хрупкій металлъ, который, подобно сурьмѣ, при обыкновенныхъ условіяхъ остается блестящимъ и лишь при болѣе высокой температурѣ замѣтно соединяется съ кислородомъ воздуха. Плавится онъ довольно легко.

Въ природѣ висмутъ встрѣчается въ металлическомъ видѣ; на ряду съ этимъ имѣется его соединеніе съ серою.

Висмутъ находитъ примѣненіе въ видѣ различныхъ металлическихъ смѣсей или сплавовъ; помимо того, въ некоторыхъ изъ его соединеній пользуются для медицинскіихъ цѣлей.

Изъ группъ сурьмы и висмута примыкаютъ нѣсколько рѣдкихъ металловъ, которые здѣсь можно лишь кратко перечислить. Они называются: *ванадій, ніобій, танталъ*. Также можно назвать здѣсь еще болѣе отдаленные металлы, какъ *галій* и *индій*.

Олово — металлъ, известный еще въ древности, бллаго цвѣтъ, довольно постоянный по отношенію къ водѣ и воздуху и легко плавящійся.

Олово находитъ въ природѣ почти исключительно въ видѣ кислороднаго соединенія, *оловяннаго камня*, изъ котораго оно легко добывается выплавкой съ углемъ. Легкостью полученія объясняется, почему олово такъ рано сдѣлалось известнымъ.

Олово въ металлическомъ видѣ примѣняется для изготовленія посуды, трубъ и т. д., гдѣ существенно важна его неизмѣняемость, именно въ условіяхъ влажности. Даже другіе металлы, какъ желѣзо или мѣдь, покрываютъ оловомъ, чтобы предохранить ихъ отъ образованія соответствующихъ кислородныхъ соединеній. Въ первомъ случаѣ это дѣлается ради прочности, во второмъ во избѣжаніе образованія ядовитыхъ мѣдныхъ соединеній (например, въ кухонной посудѣ).

Олово употребляется также для разнаго рода сплавовъ; въ смѣси съ ртутью или въ видѣ оловянной амальгамы оно служитъ для наведенія зеркалъ.

Соединенія олова примѣняются, главнымъ образомъ, въ красильномъ дѣлѣ и вообще въ химической промышленности.

Къ олову примыкаетъ нѣсколько болѣе рѣдкихъ металловъ, которые здѣсь слѣдуетъ назвать. Это—*титанъ, германій, цирконій, торій*. Окись послѣдняго образуетъ главную составную часть „камилльныхъ слѣтокъ“ (горѣлки Ауэра).

Золото—тяжелый металлъ желтаго цвѣта, не измѣняющійся ни на воздухѣ, ни на холоду, ни при нагреваніи и устойчивый также по отношенію къ другимъ химическимъ вѣдствіямъ. Изъ своихъ соединеній оно получается простымъ накаливаніемъ, если только другія составныя части могутъ улетучиваться. Поэтому его слѣдуетъ признать типичнымъ „благороднымъ“ металломъ, т. е. посколькимъ въ химическимъ соединеніямъ.

Соотвѣтственно этому въ природѣ золото находитъ почти исключительно въ металлическомъ видѣ, иногда въ смѣси или въ сплавахъ съ другими благородными металлами, въ особенности съ серебромъ.

Примѣненіе золота для украшеній и въ качествѣ монетнаго металла известно. Вѣдствие скудной добычи, оно имѣетъ высокую цѣн-

ность; влѣдствіе же постоянства, цѣлесообразнымъ является примѣненіе его въ качествѣ знака цѣнности.

Соединенія золота легче всего получаютъ при помощи хлора; какого-нибудь широкаго примѣненія они не имѣютъ.

Платина—сѣраго цвѣта, весьма трудно плавящейся металлъ, который по своей способности къ соединеніямъ имѣетъ сходство съ золотомъ. Поэтому платина служитъ для изготовленія химической посуды, одновременно выдерживающей какъ высокую температуру, такъ и сильныя химическія дѣйствія. Благодаря такому свойству, она во многихъ случаяхъ примѣняется не только въ лабораторіи, но и въ промышленности.

Въ природѣ платина находится въ металлическомъ состояніи, въ смѣси съ другими металлами, обладающими аналогичными свойствами. Но такъ какъ эти металлы встрѣчаются еще гораздо рѣже, чѣмъ платина, то примѣняются лишь въ исключительныхъ случаяхъ. Они называются: *рутений, родій, палладій, осмій и иридій*.

Исторія. Понятіе объ элементѣ явилось уже въ греческой философіи; впрочемъ, оно носило не существованіи характеръ и не соответствовало фактамъ. Самое широкое распространеніе получило предствленіе Аристотеля о четырехъ элементахъ—огнѣ, воздухѣ, водѣ и землѣ; понятіе объ этихъ элементахъ не имѣло того смысла, что они входятъ въ составъ всѣхъ веществъ, но скорѣе выражало, что элементы являются представителями основныхъ свойствъ, въ качествѣ которыхъ Аристотель выбралъ влажность, сухость, тепло и холодъ.

Въ теченіе медленнаго развитія химическихъ знаній въ средніе вѣка выяснилось, что названныя основныя свойства были выбраны чрезвычайно нецѣлесообразно, и что другія свойства находились въ гораздо болѣе тѣсной связи съ общимъ отношеніемъ веществъ. Поэтому стали отыскивать представителей такихъ свойствъ. Такимъ образомъ *металлическія* свойства олицетворялись *тщитю, способностью горѣть—сѣрой, растворимости—водой*, а способности вызывать вкусовое ощущеніе—*солью*, и, наконецъ, *устойчивости къ дѣйствію воды и огня—землей* и сообразно съ этимъ эти четыре вещества признаны были за элементы. И это понятіе, въ сущности, исходило изъ того взгляда, что представляемыя этими элементами свойства индифферентной „матеріи“ можно съ помощью подходящихъ воздѣйствій по желанію отнимать и придавать. Поэтому въ тѣсной связи съ теоретическими воззрѣніями находилось и стремленіе искусственнымъ путемъ сообщить малоцѣннымъ металламъ свойства самаго драгоценнаго изъ всѣхъ металловъ, именно золота, и такимъ образомъ приготовить золото.

Подобно тому, какъ отрицательные результаты всѣхъ попытокъ построить Перпетуумъ мобіле привели къ положительному закону сохраненія энергіи, точно такъ же отрицательные результаты опытовъ приготовить золото привели къ положительному закону, что элементы можно получать только изъ соединеній этихъ элементовъ, но не изъ другихъ элементовъ или ихъ соединеній, но содержащихъ искомаго элемента. Другими словами, существуетъ также *законъ сохраненія элементовъ*, смыслъ котораго таковъ, что съ помощью какихъ угодно хи-

мических процессовъ, производимыхъ съ определенными количествами определенныхъ элементовъ, можно обратно получить лишь тѣ же самые элементы въ первоначальномъ количествѣ (или соединенія ихъ въ соответственныхъ количествахъ), но никогда не удастся получить какихъ-либо другихъ элементовъ.

Этотъ законъ высказанъ не сразу трудами какого-либо извѣстнаго изслѣдователя, но установился постепенно, какъ общее слѣдствіе опыта. Онъ возникъ въ связи съ развитіемъ понятія объ элементѣ, какъ о вѣсовой составной части веществъ (въ смыслѣ, указанномъ на стр. 42). Въ то время, какъ элементы древности и среднихъ вѣковъ, въ сущности, являлись носителями извѣстныхъ свойствъ, современные элементы оказываются конечными составными частями, получаемыми при химическомъ анализѣ. Для проведенія такого взгляда сущностенную услугу оказалъ англійскій химикъ и физикъ Робертъ Воль (1666).

Характеристика и распознаваніе различныхъ элементовъ были сдѣланы, главнымъ образомъ, въ восемнадцатомъ и девятнадцатомъ столѣтіяхъ. Въ началѣ послѣдняго въ особенности англичанинъ Г. Деви открылъ легкіе металлы, окиси которыхъ прежде считались элементами, потому что не умѣли ихъ разлагать, и онъ же установилъ элементарный характеръ галогеновъ.

Плодотворный методъ для открытія новыхъ элементовъ нашелъ въ среднѣй девятнадцатого столѣтія шведскій химикъ Робертъ Вундзонъ, который научилъ распознавать элементы по лучамъ, пропускаемымъ ихъ раскаленными парами. Этимъ путемъ онъ самъ въ скоромъ времени открылъ два новыхъ элемента и съ тѣхъ поръ почти всѣ дальнѣйшія открытія въ этой области были сдѣланы съ помощью этого метода, именно „спектральнаго анализа“.

ГЛАВА ПЯТАЯ.

К и с л о р о д ъ.

Общая замѣчанія. Этой главой мы начинаемъ болѣе детальное разсмотрѣніе отдельныхъ элементовъ и ихъ соединеній другъ съ другомъ. Порядокъ при этомъ вообще будетъ такой, что при каждомъ элементѣ будутъ разсматриваться соединенія съ ранѣе изученными элементами.

Одновременно съ этимъ естественноисторическимъ описаніемъ *вещества* будутъ трактоваться общіе законы химіи и притомъ такъ, что каждый законъ будетъ разъясняться въ томъ мѣстѣ, гдѣ онъ впервые находитъ приложение. При этомъ мы попытаемся расположить весь матеріалъ такимъ образомъ, чтобы можно было разрѣшить обѣ задачи, безъ ущерба для той или другой.

Попутно говорится также о законахъ и отношеніяхъ, которые обычно объясняются въ физикѣ. Дѣлается это по той причинѣ, что знаніе этихъ законовъ имѣетъ очень большое значеніе для правильного

пониманія химическихъ явленій, а потому такія вещи слѣдуетъ излагать въ той формѣ, въ какой онѣ непосредственно могутъ быть применены химикомъ.

Кислородъ. Разъясненія, которыя были связаны съ явленіями горѣнія, привели къ предварительному знакомству съ кислородомъ, какъ элементомъ, принимающимъ при горѣніи существенное участіе (стр. 36). Самое вещество было охарактеризовано лишь постольку, поскольку это требовалось для непосредственной цѣли. Теперь дальнейшая задача заключается въ томъ, чтобы расширить общее знакомство съ этимъ элементомъ.

Добываніе изъ бертолетовой соли. Полученіе кислорода изъ окиси ртути, какъ мы видѣли, представляетъ процессъ, требующій довольно высокой температуры и притомъ совершающійся медленно, поэтому является желательнымъ, когда имѣется въ виду подробно изучить свойства кислорода, располагать болѣе обильнымъ источникомъ для его полученія. Хотя въ воздухѣ находится громадные количества кислорода, однако, освободить его отъ другихъ веществъ, съ которыми онъ смѣшанъ въ воздухѣ, представляется дѣломъ не легкимъ.

Мы имѣемъ некоемъ петочникъ для полученія чистаго кислорода въ веществѣ, известномъ подъ названіемъ *бертолетовой соли* или *хлороноватокислота калия*, который употребляется и какъ медикаментъ, и для приготовленія фейерверковъ, легко воспламеняющихся составовъ и для многихъ другихъ цѣлей.

Тѣмъ же самымъ средствомъ, которое мы употребляли при окиси ртути, мы можемъ получить кислородъ изъ бертолетовой соли, и притомъ въ гораздо большемъ отношеніи и при значительно низшей температурѣ. Особенно легко происходитъ выдѣленіе кислорода, если къ бертолетовой соли примѣшивать нѣкоторыя другія тѣла; хорошо дѣйствуетъ упомянутый уже (стр. 54) минералъ браунитовый (пирролизитъ). Это вещество не испытываетъ здѣсь никакихъ измѣненій¹⁾. Причина его дѣйствія при случаѣ будетъ указана позднѣе.

Если теперь нагреваемъ смѣсь хлороноватокислота калия съ четвертью, по вѣсу соли, пирролизита въ колбѣ изъ тонкаго стекла, которая снабжена газопроводной трубкой, то скоро мы наблюдаемъ такое сильное выдѣленіе газа, что время отъ времени приходится отнимать горѣлку, чтобы не разорвало колбу давленіемъ сжижкомъ быстро образующагося газа. Собираемъ газъ, какъ и раньше, въ стекляникахъ надъ водой (рис. 11).

Открытіе кислорода. Прежде всего намъ нужно убѣдиться, дѣйствительно ли мы имѣемъ дѣло съ кислородомъ. Для этого вспомнимъ, что мы узнавали кислородъ по воспламененію тлѣющей лучинки, которую внесли въ газъ. Повторяемъ опытъ съ газомъ изъ бертолетовой соли и наблюдаемъ то же самое явленіе. Тлѣющая лучинка является *реактивомъ* на кислородъ, а *реакція* состоитъ въ ея воспламененіи.

¹⁾ Пирролизитъ, правда, при накаливаніи самъ выдѣляетъ кислородъ, однако, не при той еще температурѣ, при которой разлагается бертолетова соль.

Объяснение реакции на кислородъ. Такъ какъ горѣние дерева на воздухѣ происходитъ также на счетъ заключающагося въ немъ кислорода, то невольно является вопросъ, почему явленіе въ чистомъ кислородѣ такъ существенно не походитъ на то, что бываетъ въ воздухѣ. Отвѣтъ будетъ слѣдующій.

При горѣнии дерева образуется известное количество теплоты, которое идетъ на нагреваніе газообразныхъ продуктовъ горѣнія, и тѣмъ выше поднимается при этомъ температура, тѣмъ ярче становится испускаемый свѣтъ и тѣмъ быстрее совершается горѣние. Если же горѣние совершается на воздухѣ, то на счетъ выходящей теплоты должны нагреваться не только продукты горѣнія, но и содержащейся въ воздухѣ въчетѣ со кислородомъ азотъ, который по количеству и четыре раза превосходитъ кислородъ. Благодаря гораздо большому ко-

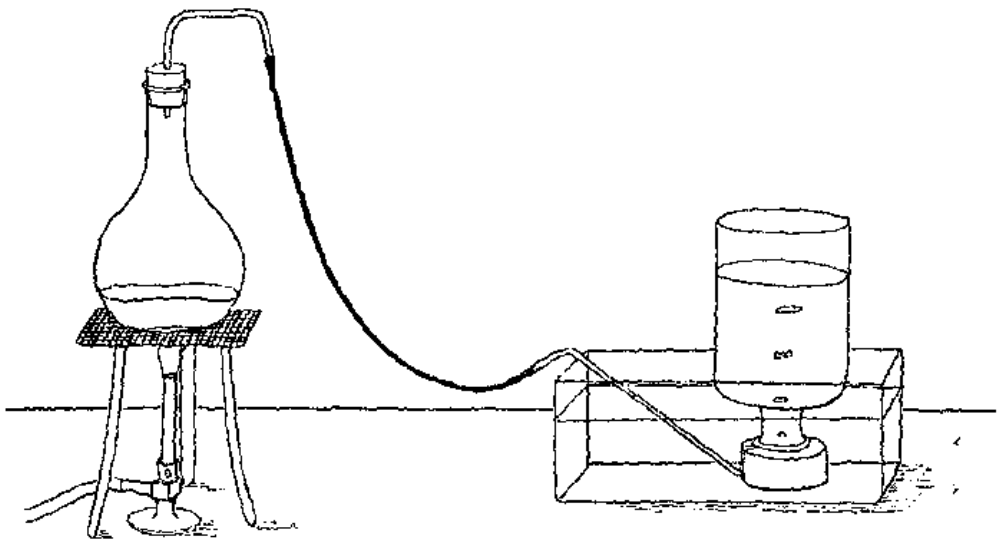


Рис. 11.

личеству вещества, которое приходится нагревать, температура при горѣнии на воздухѣ поднимается не такъ высоко, какъ въ чистомъ кислородѣ, и поэтому явленія горѣнія на воздухѣ гораздо меньше энергичны.

Можно проверить этотъ дедуктивный (стр. 40) выводъ размышленія, если смѣшать чистый кислородъ съ другимъ газомъ, не горючимъ и не поддерживающимъ горѣнія; дѣйствительно, яркость горѣнія въ такой смѣси слабѣе, и если количество кислорода въ смѣси очень мало, то вообще нельзя даже вызвать энергичнаго горѣнія.

Горѣние другихъ веществъ. На основаніи только-что приведеннаго объясненія слѣдуетъ, что и другія вещества, которые горятъ на воздухѣ, должны обнаруживать въ кислородѣ болѣе энергичныя явленія горѣнія. Слѣдуетъ даже ожидать, что могутъ быть и такія вещества, которыя нельзя заставить быстро горѣть на воздухѣ, потому что не

достигается потребная для этого температура, но которые могут энергично сгорать въ чистомъ кислородѣ. Опытъ подтверждаетъ оба заключенія.

Первое явленіе можно наблюдать на сѣрѣ и фосфорѣ. Сѣра горитъ на воздухѣ слабымъ синимъ пламенемъ, едва замѣтнымъ при дневномъ свѣтѣ. Но если на желѣзной ложечкѣ съ длиннымъ стержнемъ ввести горящую сѣру въ стеклянку съ кислородомъ, то сѣра энергично воспламеняется и быстро горитъ яркимъ синимъ пламенемъ.

Еще нагляднѣе выражается эта разница у фосфора. Кусокъ фосфора, зажженный на такой же ложечкѣ, горитъ на воздухѣ желтовато-бѣлымъ пламенемъ, походящимъ на пламя обыкновенной свѣчи. Но если опустить ложечку въ кислородъ, то тотчасъ же стеклянка наполняется яркимъ, какъ у солнца, свѣтомъ.

Горѣніе желѣза. Веществомъ, трудно сгорающимъ на воздухѣ, является *железо*. Если кусокъ желѣза, скажемъ, часовую пружину, нагрѣть на воздухѣ, то, конечно, она соединится съ кислородомъ, и образующееся соединеніе покрываетъ желѣзо въ видѣ сѣрой, хрупкой массы, которая при сгибаніи пружины откалывается; но горѣніе не поддерживается, и только если мелкія желѣзные опилки бросить въ пламя, то они нагрѣваются настолько, что сгораютъ (стр. 34).

Напротивъ, гораздо легче происходитъ горѣніе желѣза въ чистомъ кислородѣ. Тонкая часовая пружина изъ стали, на концѣ которой прикрѣпленъ кусокъ труты, можетъ горѣть въ кислородѣ подобно лучинкѣ. Сначала тлѣющая трута даетъ яркое пламя, отъ котораго конецъ пружины накаливается до бѣлы; затѣмъ начинается горѣніе желѣза, разбрасывая искры, и продукты горѣнія время отъ времени падаютъ въ видѣ раскаленного плака на дно; для того, чтобы отъ него не трескалось стекло, полезно стеклянку наполнить на одну треть водою.

Оксиды. Почти всѣ химическіе элементы способны соединяться съ кислородомъ и давать новыя вещества, при соответствующемъ увеличеніи вѣса. По греческому названію кислорода охужденіи его соединенія съ другими элементами (а также съ нѣкоторыми сложными веществами) носятъ названіе *оксидовъ* (Oxide). Такъ, оксидъ ртути, какъ мы уже узнали, представляетъ соединеніе ртути съ кислородомъ. Въ природѣ кислородъ и его соединенія чрезвычайно широко распространены; изъ того, что кислородъ находится въ атмосферномъ воздухѣ, окружающемъ всю земную поверхность и проникающемъ во всѣ ея скважины, слѣдуетъ, что тѣ вещества, которые могутъ образовывать при обыкновенной температурѣ соединенія съ кислородомъ, должны были сдѣлать это большей частью въ теченіе предшествующихъ вѣковъ. Это является одной изъ причинъ значительнаго распространенія въ природѣ кислородныхъ соединеній.

Существованіе горючихъ веществъ. Вещества горючія, т.-е. способныя къ соединенію съ кислородомъ, тѣмъ не менѣе обильно распространены также въ послегорѣвшемъ состояніи, и потому приходится задать вопросъ, почему же они давно не сгорѣли? Такъ, кусокъ угля или сѣры можетъ лежать на воздухѣ годами, даже столѣтіями, не сгорая. Для того, чтобы это случилось, ихъ нужно зажечь, и мы мо-

жемъ спросить, какое же новое обстоятельство обнаруживается при зажиганіи?

Зажиганіе состоитъ въ томъ, что въ одномъ какомъ-нибудь мѣстѣ горючее тѣло нагревается до очень высокой температуры (которая лежитъ около 500—600 градусовъ). Какимъ образомъ производится нагреваніе, безразлично; дѣло касается лишь температуры и соприкосновенія съ кислородомъ. Въ такомъ случаѣ: нагрѣтая часть начинаетъ горѣть. При этомъ освобождается нѣкоторое количество теплоты, на счетъ которой нагреваются въ свою очередь соседнія части горючаго тѣла. Горѣніе переходитъ на эти части и такимъ образомъ процессъ продолжается, пока все не сгоритъ.

Единственное обстоятельство, которымъ отличаются горяція части отъ другихъ, которыя не горятъ, это—ихъ температура. Такимъ образомъ, выходитъ, какъ будто бы способность соединяться съ кислородомъ свойственна большинству веществъ только при повышенной температурѣ. Это предположеніе между тѣмъ совершенно несправильно. При соответствующемъ изслѣдованіи не удастся отлекаръ температуры, при которой горѣніе только-что начинается и ниже которой горѣніе совсѣмъ не наступаетъ. Напротивъ, вопросъ сводится къ постепенному переходу.

Горючія вещества соединяются съ кислородомъ при всѣхъ температурахъ, но съ весьма не одинаковой скоростью. Чѣмъ выше температура, тѣмъ быстрее происходитъ соединеніе; наоборотъ, при пониженіи температуры, процессъ становится все медленнѣе и скоро достигаетъ незамѣтныхъ размѣровъ.

* **Медленное горѣніе.** Итакъ, тѣло можетъ начать соединяться съ кислородомъ при нѣкоторыхъ среднихъ температурахъ, но загорается при этомъ. Оно загорается только тогда, когда развивающаяся при горѣніи теплота нагреваетъ соседнія частицы до такой высокой температуры, что и онѣ могутъ сгорать съ достаточной скоростью. Температура, которой достигаютъ эти соседнія части, зависитъ, съ одной стороны, отъ количества теплоты, получаемой при горѣніи, съ другой стороны—отъ количества теплоты, теряемой, благодаря теплопроводности и лученепусканію. Горѣніе можетъ наступить не раньше, чѣмъ первое количество будетъ превосходить второе въ достаточной степени, чтобы поддерживать температуру быстрого горѣнія. Отсюда слѣдуетъ, что воспламененіе или начало самостоятельнаго горѣнія точно такъ же зависитъ отъ формы и распределенія веществъ, какъ и отъ ихъ природы; это доказываетъ и ежедневный опытъ съ зажиганіемъ горючихъ веществъ.

Вліяніе температуры на скорость. Законъ, согласно которому скорость химическихъ процессовъ, т.-е. отношеніе превращеннаго количества вещества къ потребному времени, быстро возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, имѣетъ общее значеніе и применимъ ко всевозможнымъ химическимъ процессамъ. Говоря вообще, у насъ нѣтъ основанія допустить, что какой-нибудь химическій процессъ, совершающійся при высокой температурѣ, не можетъ происходить при болѣе низкой. Если мы не замѣчаемъ никакого преграданія, то это зависитъ только

отъ того, что оно протекаетъ слишкомъ медленно для нашего наблюденія.

Запасъ нашего угля также горитъ, пока онъ лежитъ въ подъяль, какъ и въ печи; только въ первомъ случаѣ съ такой медленностью, что даже спустя нѣсколько лѣтъ нельзя было бы обнаружить замѣтнаго уменьшенія. Но если мы помѣстимъ большое количество угля при такихъ условіяхъ, которыя препятствуютъ разбѣганію развивающейся при медленномъ горѣніи теплоты, тогда температура повышается, процессъ ускоряется и можетъ сдѣлаться столь быстрымъ, что переходитъ въ энергичное горѣніе. Такое явленіе называютъ самовоспламененіемъ угля.

Физическія свойства кислорода. Для опредѣленія *плотности* кислорода нужно измѣрить для данного количества газа вѣсъ и зани-

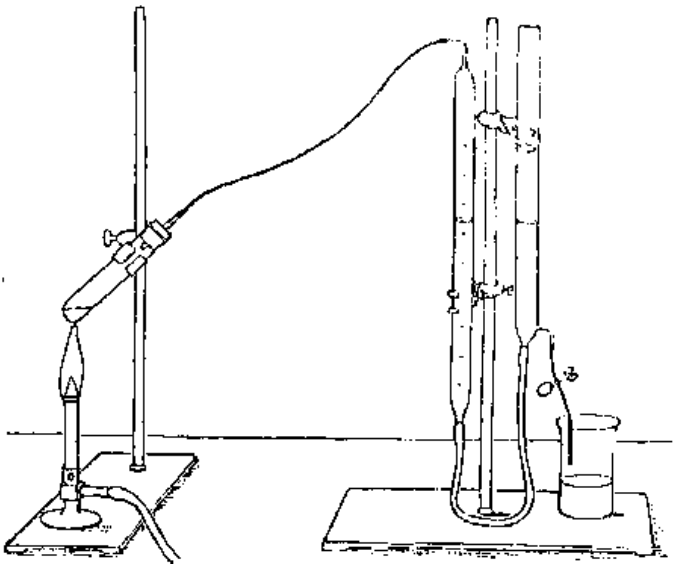


Рис. 12.

маемый имъ объемъ (стр. 27). Последнее легко можно сдѣлать въ стеклянной трубкѣ, раздѣленной на кубические сантиметры. Не такъ легко опредѣлить вѣсъ, потому что кислородъ очень легокъ и взвѣшивание его въ большихъ, но необходимости, сосудахъ представляетъ затрудненія. Поэтому мы выбираемъ косвенный путь.

Бертолетова соль, какъ мы знаемъ, выделяетъ при нагреваніи кислородъ. При этомъ въ сосудѣ остается бѣлое вещество; другихъ веществъ не образуется. Поэтому, если опредѣлить вѣсъ взятой для опыта бертолетовой соли, а потомъ вѣсъ остатка, то разность будетъ равняться вѣсу выдѣленного кислорода; если его собрать въ подходящій измѣрительный сосудъ (рис. 12), то можно измѣрить объемъ и вычислить плотность по формулѣ $d = \frac{m}{v}$. Если произвести опытъ съ 1 гр. бертолетовой соли,

то оказывается, что послѣ полного разложенія и охлажденія до комнатной температуры химии.

ной температуры выдѣлившійся кислородъ занимаетъ около 290 к. ст. Потеря въ вѣсъ бертолетовой соли равняется 0,392 гр., следовательно, плотность кислорода—0,00135.

Нормальная температура и нормальное давленіе. Однако, полученный результатъ опредѣленъ еще не достаточно точно. Объемъ, занимаемый газомъ, въ значительной степени зависитъ отъ давленія и температуры, а потому для плотности могутъ получаться значенія, измѣняющіяся въ широкихъ предѣлахъ, если производить измѣренія при различныхъ условіяхъ. Поэтому условились относительно нормальной температуры и нормального давленія, для которыхъ должны опредѣляться плотности газовъ. Нормальной температурой считается температура талого льда; она отмѣчена на цѣпкахъ термометрахъ 0°.

Нормальнымъ давленіемъ считается среднее давленіе атмосферы, которое принято равнымъ давленію ртутнаго столба въ 76 ст. высоты.

Но такъ какъ плотность ртути также зависитъ отъ температуры, то необходимо добавить, что температура ртути должна быть равна 0°. Въ такомъ случаѣ плотность ртути равна 13,595; следовательно, 1 куб. сант. вѣситъ 13,595 гр., а столбъ ртути, поперечное сѣченіе котораго равняется 1 кв. сант. и высота — 76 сант., вѣситъ $76 \times 13,595 = 1033,2$ гр.

Давленіе одной атмосферы равно, следовательно, дѣйствию вѣса въ 1033 гр., нѣсколько болѣе одного килограмма на поверхность въ одинъ кв. сант. ¹⁾

Законъ Бойля. Измѣреніе объема, занимаемого кислородомъ, не всегда можно производить при 0° и атмосферномъ давленіи въ 76 сант., поэтому измѣренія, сдѣ-

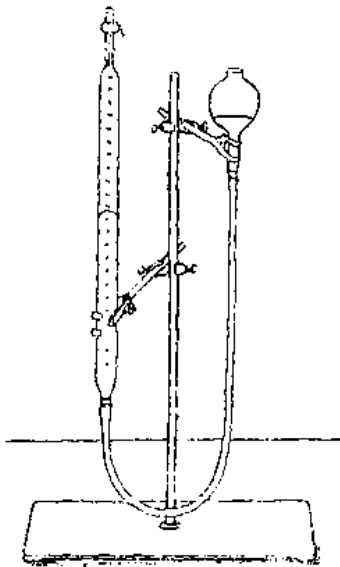


Рис. 13.

ланныя при другихъ условіяхъ, приходится соответственнымъ образомъ перечислять. Для этой цѣли требуется знать отношеніе кислорода къ измѣненіямъ давленія и температуры.

Первое можно получить съ помощью аппарата, представленнаго на рис. 13. Кислородъ заключается въ градуированной трубкѣ, снизу пере-

¹⁾ Такъ какъ вѣсъ данной массы нѣсколько измѣняется въ зависимости отъ вѣста, то и внешнеопредѣленная единица давленія также подвержена измѣненію. Если требуется большая точность, то предполагается, что опраивленіе вѣса должно производиться на уровнѣ моря при 45° географической широты; поэтому измѣренія, произведенныя въ другомъ мѣстѣ, перечисляются на эти условія.

Вѣсо удобнѣе оказывается переходъ на абсолютныя единицы. Такъ какъ сила, съ которой дѣствуетъ, благодаря тяжести 1 гр., на уровнѣ моря при 45° равняется 980,53 абсолютнымъ единицамъ (стр. 24), то, следовательно, давленіе атмосферы равняется $980,53 \times 1033,2 = 1013131$, весьма близко къ 10⁶ abs. Столбъ ртути высотой въ 76 сант. (вѣсего 76) давалъ бы почти въ точности 10⁶ абсолютныхъ единицъ давленія.

ходящей въ каучуковой рукавъ, другой конецъ котораго соединить съ подвижнымъ сосудомъ. Часть измѣрительной трубки, каучуковый рукавъ и сосудъ заполнены ртутью. Поднимая и опуская сосудъ, можно измѣнить давленіе, подъ которымъ находится кислородъ. Объемъ, занимаемый кислородомъ, можно отсчитывать по дѣленіямъ трубки. Давленіе выражается въ сант. ртути, какъ сумма изъ наружнаго давленія воздуха (стойніе барометра) и разности высотъ обоихъ уровней ртути. Эту разность шестъ пужно считать съ отрицательнымъ знакомъ, если наружный уровень ртути стоитъ ниже, чѣмъ соприкасающійся съ кислородомъ. Такимъ образомъ находятъ рядъ соответствующихъ другъ другу значений объема и давленія.

На основаніи такихъ измѣреній, произведенныхъ съ большою тщательностью различными физиками, оказалось, что между давленіемъ и объемомъ существуетъ весьма простое соотношеніе. Обозначая черезъ p_1 и p_2 два какіе-нибудь давленія и черезъ v_1 и v_2 соответствующіе объемы кислорода, получаемъ формулу $p_1 : p_2 = v_2 : v_1$ или $p_1 v_1 = p_2 v_2$. Следовательно, давленія относятся обратно пропорціонально объемамъ или произведенія всѣхъ соответствующихъ значений давленія и объема равны между собой.

Найденный здѣсь, при изученіи кислорода, законъ не составляетъ особенности этого вещества, но имѣетъ значеніе также для всѣхъ остальныхъ газовъ. Онъ открытъ въ 1660 году Бойлемъ и названъ его именемъ.

Законъ Гей-Люссака и Дальтона. Давленіе — не единственное условіе, влияющее на объемъ газа. Этотъ объемъ измѣняется также съ температурой, увеличиваясь и уменьшаясь соответственно повышенію и пониженію температуры. Чтобы опредѣлить размѣры этого измѣненія, мы должны выбрать еще другую постоянную точку ея, кромѣ температуры таяншаго льда. Въ качествѣ таковой служить температура кипѣнія воды, и такъ какъ она измѣняется вмѣстѣ съ измѣненіемъ давленія, то принята температура кипѣющей воды при давленіи въ одну атмосферу (= 76 сант. ртути).

Чтобы опредѣлить величину измѣненія объема между этими двумя пунктами температуры, употребимъ тотъ же самый аппаратъ, какимъ мы пользовались для доказательства закона Бойля (рис. 14). Градуированная трубка, наполненная кислородомъ, окружается стеклянной муфтой, въ которую помещаютъ воду и куски льда, и, установивши затѣмъ наружный сосудъ такъ, чтобы оба уровня ртути стояли на одинаковой высотѣ, мы можемъ отсчитывать объемъ, занимаемый кислородомъ при 0° и давленіи воздуха въ данный моментъ.

Теперь удалимъ ледъ и пропускаемъ внутрь муфты водяной паръ. Кислородъ увеличивается въ объемѣ и, установивши снова оба уровня ртути на одинаковой высотѣ, мы можемъ отсчитывать объемъ, занимаемый кислородомъ при томъ же давленіи, что и прежде, но при темпе-



Рис. 14.

ратурѣ кипѣнія воды. Точныя измѣренія этой величины показали, что при этомъ объемъ увеличивается въ отношеніи 1 : 1,367.

И это отношеніе оказалось также общимъ закономъ, или закономъ значенія для всѣхъ газовъ. Найденное число характеризуетъ, следовательно, не специфическое свойство кислорода, но общее свойство газообразнаго состоянія. Законъ, по которому все газы между соотвѣтственными температурами расширяются одинаково, былъ открытъ въ 1801 г. одновременно Далътономъ и Гей-Люссаккомъ; обыкновенно онъ называется по имени послѣдняго. Алгебраически онъ представляется слѣдующимъ образомъ:

$$v_t = (1 + \alpha t) v_0,$$

гдѣ v_t — объемъ при температурѣ t , v_0 , объемъ при 0° и α одна сотая доля расширенія между точкой льда (0°C.) и точкой кипѣнія (100°C.) воды. Вычисленіе даетъ для $\alpha = 0,00367$ или $\frac{1}{273}$.

Эта формула даетъ расширеніе, начиная отъ температуры льда. Если хотять получить расширеніе въ предѣлахъ какихъ угодно двухъ температуръ t и t' , вышеуказанную формулу приравниваютъ къ общимъ температурамъ и исключаютъ v_0 изъ уравненій. Получается:

$$\frac{v_t}{1 + \alpha t} = \frac{v_{t'}}{1 + \alpha t'} = v_0,$$

и отсюда выходитъ, что путемъ дѣленія на величину $1 + \alpha t$ объема, наблюдаемаго при температурѣ t , вычисляется объемъ при нормальной температурѣ 0°C.

* Слѣдуетъ особенно отмѣтить, что величина α есть сотая часть расширенія одной единицы объема между точкой таянія льда и точкой кипѣнія воды, а не между какими-нибудь иными температурами, лежащими выше или ниже 0° и 100°C. Какъ легко видѣти, числовое значеніе α , *коэффициента расширенія газовъ*, зависитъ отъ выбора исходной температуры.

Шкала температуры. Такъ какъ тепловое расширеніе у всѣхъ газовъ, независимо отъ ихъ природы, имѣетъ одинаковое значеніе, то измѣненіемъ объема газовъ пользуются для установки температуры. Температуру тающего льда обозначаютъ нулемъ, а температуру воды, кипящей при атмосферномъ давленіи, 100. Этотъ промежутокъ температуръ раздѣляютъ на сто частей или *градусовъ*, которые оказываются пропорциональными измѣненію объема. Для отличія такого дѣленія отъ другихъ, также употребительныхъ, его называютъ центesimalной шкалой или шкалой Цельсія и обозначаютъ C .

Пусть, следовательно (рис. 15), объемъ данной массы кислорода или какого другого газа въ цилиндрической трубкѣ обозначенъ 0°C. , тогда объемъ при точкѣ кипѣнія воды будетъ определенъ точкой, отмѣченной 100°C. , и объемы os и os' будутъ относиться какъ 1 : 1,367. Длина отрѣзка os дѣлится на сто частей и каждая изъ этихъ частей обозначается 1°C. Такая трубка, въ которой газъ замкнутъ легко подвижнымъ поршнемъ и которая раздѣлена выгнаннымъ

образомъ, могла бы, очевидно, служить въ качествѣ термометра или измѣрителя температуры.

Абсолютная нулевая точка. Но истрѣбующіяся температуры, разумѣется, не ограничиваются предѣлами между точкой льда и точкой кипѣнія. Выше послѣдней палецъ термометръ можно, очевидно, удлинить до неограниченныхъ размѣровъ, потому что для высокихъ температуръ предѣла не предвидится.

Напротивъ, по другую сторону палецъ термометръ имѣетъ границу, потому что мы можемъ нанести определенное число градусовъ, пока не достигнемъ для объема нулевой точки. Это число находятъ слѣдующимъ образомъ: если примемъ объемъ, $os = 1$, тогда объемъ $os = 0,367$; градусъ есть сотая часть этого, поэтому его объемъ будетъ равняться $0,00367$ и мы можемъ до 0 нанести лишь столько градусовъ, сколько разъ такая часть содержится въ единицѣ. Теперь $\frac{1}{0,00367} = 273$; если бы мы могли понизить температуру на 273°C . ниже точки льда, то кислородъ или какой-нибудь другой газъ долженъ былъ бы занимать объемъ, равный нулю.

Несмотря на то, что все газы превращаются въ жидкости раньше, чѣмъ достигается это состояніе, въ действительности до сихъ поръ не удалось получить такую низкую температуру; самая низкая точка, которую удалось до сихъ поръ получить, лежитъ около 263° ниже точки льда, и возрастающія затрудненія, при попыткахъ идти дальше внизъ, дѣлаютъ вполнѣ вѣроятнымъ, что точка 273° никогда не будетъ достигнута. Ее называютъ абсолютной нулевой точкой.

Абсолютная температура. Обозначеніе температуры таящаго льда 0°C . влечетъ за собой то, что температуры, лежащія ниже нуля, получаютъ отрицательное значеніе. Это не только произвольно, но и нѣкоторымъ образомъ противно здравому смыслу, потому что различныя температуры никогда не находятся въ такомъ взаимномъ отношеніи, въ какомъ величинны положительныя и отрицательныя въ математическомъ смыслѣ. Поэтому въ наукѣ стали употреблять другую способъ счисленія температуры. За нулевую точку принимаютъ ту недостижимую температуру, которая лежитъ на 273°C . ниже точки льда, и отсюда считаютъ вверхъ по такому же дѣленію на градусы, какъ и въ центзимальной шкалѣ.

Помимо того, что при этомъ счисленіи совершенно устраняются отрицательныя числа температуры, является еще одно преимущество, именно то, что законъ расширенія газовъ принимаетъ особенно простой видъ: объемъ будетъ просто пропорціоналенъ температурѣ. Если объемъ os нашего газоваго термометра (рис. 15) раздѣлить на 273 части

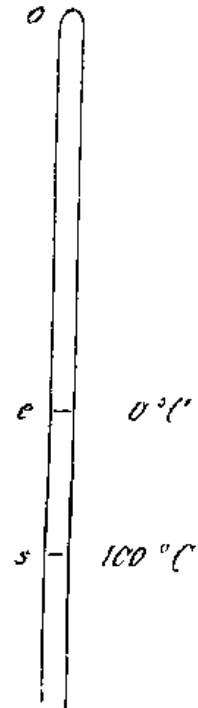


Рис. 15.

и это дѣленіе продолжить вверхъ какъ угодно далеко, то измѣряемый этими единицами объемъ непосредственно указываетъ численную величину температуры. Измѣряемую такимъ образомъ температуру называютъ *абсолютной температурой* или, противуположності, считаемою отъ точки таянія льда термометра Цельсія. Отношенію между объемами шкалами очень простое, потому что абсолютныя градусы на 273 единицы выше, чѣмъ градусы Цельсія. Если первые обозначить черезъ T' , а послѣднія черезъ t , то получается отношеніе:

$$T' = t + 273,$$

причемъ, понятно, отрицательныя температуры Цельсія принимаются въ расчетъ съ ихъ знакомъ, т.-е. вычитаются изъ 273.

Для отличія числовыхъ обозначеній абсолютныхъ температуръ отъ соответствующихъ Цельсія ихъ обозначаютъ буквою A ; следовательно, $n^{\circ}A = (n - 273)^{\circ}C$.

Совмѣстное значеніе газовыхъ законовъ. Въ прежнихъ разсужденіяхъ были сдѣланы нѣкоторыя молчаливыя предположенія, которыя приходится высказать теперь. Такъ какъ на объемъ газа оказываетъ вліяніе, съ одной стороны, температура съ другой—давленіе, то естественно нужно предположить, что изложенные законы относительно вліянія каждой изъ этихъ величинъ въ отдѣльности, законъ Бойля и законъ Гей-Люссака, применимы только въ томъ случаѣ, когда другая переменная остается постоянной. Другими словами, законъ Бойля имѣетъ значеніе только для постоянной температуры, законъ же Гей-Люссака только для постоянного давленія.

Попытаемся отвѣтить сначала на вопросъ, какъ велико будетъ повышеніе давленія газа, если его нагревать, не увеличивая объема. Беремъ за исходную точку нуль Цельсія и давленіе p_0 , причемъ пусть объемъ газа будетъ v_0 , и нагреваемъ при постоянномъ давленіи до t° , тогда объемъ по закону Гей-Люссака будетъ $v_1 = v_0 (1 + \alpha t)$. Теперь, чтобы снова довести газъ до прежняго объема v_0 , нужно увеличить давленіе. Искомая величина p_1 вытекаетъ изъ закона Бойля; такъ какъ соответствующія другъ другу давленія и объемы суть v_1 и p_0 , а также v_0 и p_1 , то значить $v_0 p_1 = v_1 p_0$.

Если подставить въ предыдущемъ уравненіи v_0 (или v_1), то слѣдуетъ:

$$p_1 = p_0 (1 + \alpha t).$$

Это значить: увеличеніе давленія отъ измѣненія температуры при постоянномъ объемѣ происходитъ въ томъ же отношеніи, въ какомъ происходило бы измѣненіе объема при постоянномъ давленіи, или, коэффициентъ расширенія газовъ равенъ ихъ коэффициенту давленія.

Общій законъ газовъ. Въ томъ случаѣ, когда давленіе и температура измѣняются одновременно, соображаемъ такъ. При одинаковой температурѣ имѣемъ соотношеніе $p_1 v_1 = p_2 v_2$ (стр. 67). Если измѣняется температура, то при постоянномъ давленіи $\frac{v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{v_2}{1 + \alpha t_2}$ (стр. 68) и

при постоянномъ объемѣ $\frac{p_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2}{1 + \alpha t_2}$

Слѣдовательно, оказывается безразлично, принимать ли въ расчетъ вліяніе температуры при давленіи или при объемѣ; оно выражается одинаковой формулой. Поэтому, если измѣняется одновременно давленіе, температура и объемъ, то вообще:

$$\frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1 + \alpha t_2}$$

Отсюда получается формула для пересчета объема газа, наблюдаемаго при всякомъ давленіи p и всякой температурѣ t , на объемъ v_0 , который газъ занималъ бы при $t_0 = 0^\circ C$ и давленіи $p_0 = 76$ сант. ртуть. Такъ какъ, согласно только-что данной формулѣ, должно быть такъже

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = \frac{p_0 v_0}{1 + \alpha t_0}$$

то, послѣ введенія $t_0 = 0$ получается формула $v_0 = \frac{pv}{p_0 (1 + \alpha t)}$, имѣющая широкое примѣненіе.

Слѣдуетъ еще указать на то, что по общей формулѣ величина $\frac{pv}{1 + \alpha t}$ для данной массы газа всегда сохраняетъ одно и то же значеніе, каковы бы ни были давленіе, температура и объемъ этой газовой массы. Такое отношеніе выражается формулой $\frac{pv}{1 + \alpha t} = const.$ Изъ трехъ величинъ p , v , t поэтому можно принять независимыми только *два*; разъ выборъ двухъ сдѣланъ, третья опредѣляется.

Еще неже становится полный законъ газовъ, благодаря введенію абсолютной температуры. Изъ уравненій $\frac{p_1 v_1}{1 + \alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1 + \alpha t_2}$ или $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1}$ подставляя $t_1 = T_1 - 273$ и $t_2 = T_2 - 273$, такъ какъ $\alpha = \frac{1}{273}$, сразу получается $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{T_1}{T_2}$ или $\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}$. Выраженіе $\frac{pv}{T}$ остается, такимъ образомъ, постояннымъ, какою бы температурою, давленіемъ и объемомъ ни принимала данная масса газа. Если обозначить эту константу, пропорціональную массѣ газа, черезъ r , то общій законъ газовъ получаетъ выраженіе:

$$pv = rT.$$

Число перемѣнныхъ. Число степеней свободы. Наконецъ, слѣдуетъ еще указать на одинъ пунктъ; хотя онъ кажется очень „понятнымъ самъ по себѣ“, но позднѣе выяснится, что онъ имѣетъ важное значеніе. Законъ газовъ содержитъ въ себѣ три перемѣнныхъ величины: давленіе, объемъ и температуру; но изъ нихъ произвольно опредѣляются только *два*; если для двухъ выбрать какія-нибудь значенія, то равенство выполнимо только тогда, когда третья приметъ вполнѣ опредѣленное значеніе, которое получается при подстановкѣ выбранныхъ значеній въ уравненіе $pv = rT$. Значеніе же газового уравненія въ

томъ именно и заключается, что оно позволяетъ вычислить эту третью величину по двумъ другимъ. Какія двѣ изъ трехъ переменныхъ выбрать въ качествѣ свободно опредѣляемыхъ,—это безразлично.

Такое отношеніе выражаютъ слѣдующими словами: состояніе газа имѣетъ *два степеня свободы* или *два свободы*.

Для состоянія различныхъ системъ значіе числа степеней свободы является основнымъ вопросомъ и притомъ оно важно не только для физическаго, но и для химическаго состоянія. Поэтому въ послѣдующемъ изложеніи много разъ придется пользоваться попыткѣмъ о свободѣ системы.

* **Геометрическое представленіе закона газовъ.** Изъ математики можно напомнить, что между двумя переменными величинами можетъ существовать взаимная зависимость, при которой, разъ дана одна величина, другая должна принимать опредѣленное значеніе; при такой зависимости говорить, что одна величина представляетъ *функцию* другой. Въ законѣ Бойля:

$$pv=C,$$

гдѣ p означаетъ давленіе, v — объемъ газа и C постоянную, p есть функція v . Наоборотъ, v въ свою очередь есть функція p , потому что это соотношеніе по необходимости всегда оказывается взаимными.

Какъ видно на этомъ примѣрѣ, содержаніе какого-нибудь количественнаго закона природы опредѣляется тѣмъ, что два (или нѣсколько) измѣряемыхъ свойства системы представляютъ какъ функція одного относительно другого.

Если функція дается въ формѣ алгебраической формулы, то можно для каждаго значенія одной переменной величины вычислять соответствующее значеніе другой и можно даже, если чыкія вычисленія приходится часто производить, составить разъ навсегда таблицу въ требуемомъ объемѣ.

Но во многихъ случаяхъ, особенно при изслѣдованіи новыхъ соотношеній, неизвѣстно бываетъ алгебраическое выраженіе для фактически существующей зависимости. Тогда важно имѣть методъ, который позволялъ бы въ наглядной формѣ представлять соотношеніе величинъ такъ, чтобы можно было судить объ общихъ отношеніяхъ. Для этой цѣли въ точныхъ наукахъ служить вообще представленіе при помощи *координатъ*.

Пусть измѣреніемъ найдено, что извѣстному значенію x_1 одной величины соответствуетъ значеніе y_1 другой. Тогда откладываютъ на горизонтальной прямой (рис. 16) отъ разъ навсегда выбранной нулевой точки вправо длину, соответствующую значенію x_1 , т.-е. заключающую въ себѣ столько соразмѣрно выбранныхъ единицъ длины, сколько единицъ въ числовомъ значеніи x_1 . Отъ этой точки x_1 въ перпендикулярномъ направленіи откладываютъ значеніе y_1 опять въ соразмѣрныхъ единицахъ. Полученная такимъ образомъ точка y_1 изображаетъ тогда соотношеніе величинъ обонхъ значеній. Этотъ приемъ повторяютъ для другой пары соответствующихъ значеній x_2 y_2 и такимъ образомъ получается вторая точка. Продолжая такой приемъ, получаютъ рядъ

точекъ, и, соединяя всѣ точки непрерывной линіей, получаютъ наглядную картину соотношенія между объемами переменными величинами даннаго явленія. Горизонтальныя разстоянія называютъ *абсциссами*, а вертикальныя *ординатами* нанесенныхъ точек; вмѣстѣ ихъ обозначаютъ *координатами*.

Способъ представленія, которымъ мы пользовались, позволяетъ также выражать отрицательныя величины, если условиться считать ихъ отъ начальной точки вправо и внизъ, тогда какъ положительныя считаются вправо и вверхъ.

“ Законъ расширенія газовъ. Въ качествѣ иллюстраціи примѣнимъ сначала методъ къ извѣстнымъ законамъ природы; полученныя при этомъ линіи будутъ служить нагляднымъ представленіемъ этихъ функцій. Первымъ примѣромъ пусть послужитъ законъ теплового расширенія газовъ, причемъ будемъ разсматривать температуры, какъ

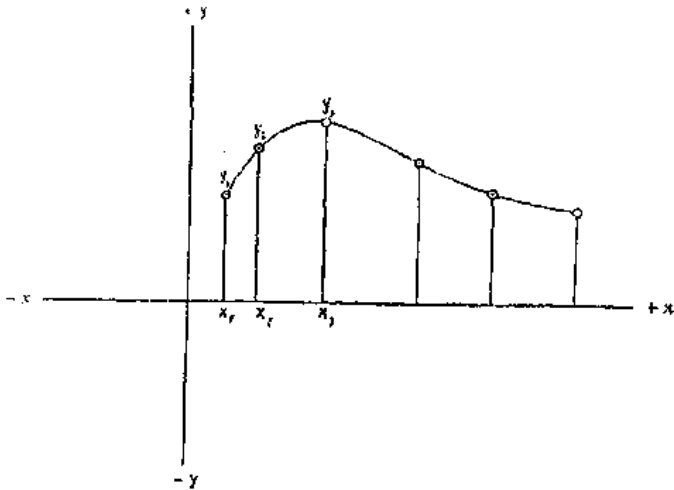


Рис. 16.

абсциссы, и объемы, какъ ординаты. Сначала вычисляютъ по формулѣ для постояннаго давленія $v = v_0 (1 + 0,003674 t)$ соответствующіе объемы v для различныхъ значеній t , причемъ для константы v_0 принимаютъ какое-нибудь определенное значеніе, напрѣмръ, $v_0 = 1$ и получаютъ таблицу продѣ слѣдующей:

t	v
0°	1.000
10	1.037
20	1.073
50	1.184
100	1.367

Если принять t за абсциссы, а v за ординаты, тогда получается слѣдующій чертежъ (рис. 17).

Всѣ точки лежать на одной прямой, а если соединить ихъ прямой линіей, то она указываетъ для всѣхъ промежуточныхъ значений температуръ соответствующіе объемы и обратно. Слѣдовательно, такимъ представленіемъ можно пользоваться вмѣсто формулы для опредѣленія промежуточныхъ значений (интерполяция).

Всѣ выраженія, въ которыхъ объѣмъ переменной встрѣчается только въ первой степени и не помножается другъ на друга, представляются въ видѣ прямыхъ линій. Ихъ называютъ функциями перваго порядка или, принимая во вниманіе только-что найденный способъ представленія, *линейными* функциями. Такія функции имѣютъ общую формулу $y = ax + b$, гдѣ a и b — постоянныя. А именно b указываетъ значеніе, которое принимаетъ y , при $x = 0$ (слѣдовательно, въ предыдущемъ примѣрѣ объемъ газа при температурѣ $0^{\circ} C$), тогда какъ значеніе a выводится слѣдующимъ образомъ: если примѣнить формулу къ двумъ

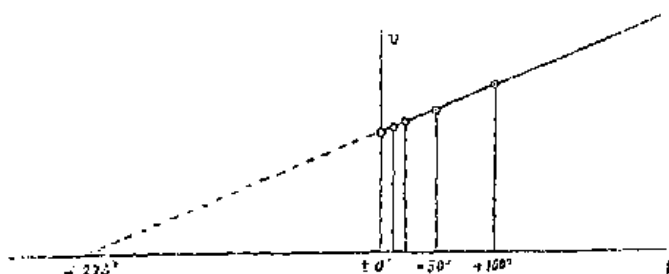


Рис. 17.

опредѣленнымъ точкамъ x_1, y_1 и x_2, y_2 , то послѣ вычитанія двухъ формулъ $y_1 = ax_1 + b$ и $y_2 = ax_2 + b$ и соответствующаго преобразованія получается:

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}.$$

Здѣсь $y_2 - y_1$ и $x_2 - x_1$ выражаютъ измѣненія, которыя одновременно испытываютъ y и x ; такимъ образомъ, a выражаетъ отношеніе, въ которомъ измѣняются объѣмъ величины вмѣстѣ. Очевидное значеніе фактора a въ вышеуказанномъ примѣрѣ есть значеніе *коэффициента расширенія* 0,00367, т. е. отношенія между увеличеніемъ единицы объема и температурѣ.

Если продолжить прямую, выражающую связь между температурой и объемомъ, то она пересѣчетъ ось абсциссъ въ точкѣ $t = -273$. Здѣсь ордината v имѣетъ значеніе, равное нулю, слѣдовательно, при этой температурѣ газъ, *если бы онъ, до этой предѣльной поднимался закону*, занималъ бы объемъ, равный нулю. Какъ видно, это есть наглядное представленіе абсолютной нулевой точки. Такъ какъ при такой температурѣ не было изслѣдованъ ни одинъ газъ, то это продолженіе линіи не является выраженіемъ наблюденныхъ фактовъ, но имѣетъ или только формальный смыслъ, или выражаетъ болѣе или менѣе ибронтное *пред-*

положеніе. Такой методъ носитъ названіе *экстраполации* и необходимо постоянно имѣть въ виду сомнительность его выводовъ. Въ настоящемъ случаѣ предположеніе было бы ошибочно, потому что большинство газовъ уже въ извѣстныхъ предѣлахъ выше абсолютнаго нуля измѣняютъ свое состояніе и становятся жидкими, соответственно твердыми.

* **Представленіе закона Бойля.** Соотношеніе между объемомъ и давленіемъ газа при постоянной температурѣ выражается формулой $p\nu = C$, гдѣ C есть величина, измѣняющаяся въ зависимости отъ количества газа и температуры, но для данныхъ значений количества и температуры остается постоянной. Выраженіе, очевидно, не первой степени относительно p и ν , но второй, потому что оно заключаетъ въ себѣ произведеніе ихъ обоихъ. Поэтому оно будетъ представлено уже

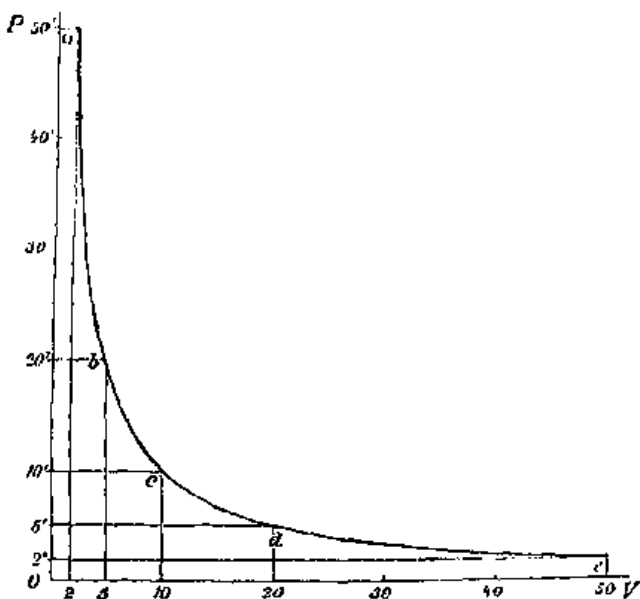


Рис. 18.

не прямой линіей. Если принять константу $c=100$, то получимъ слѣдующую таблицу:

p	ν
1	100
5	20
10	10
20	5
100	1

и графическое представленіе даетъ въ результатѣ кривую линію на (рис. 18), называемую равносторонней гиперболой. Оба отрезка непрерывно приближаются къ абсциссамъ, не касаясь ихъ и не пере-

еѣкая. Прямая, обладающіи этимъ свойствомъ относительно кривой, называются *асимптотами*, а такое приближеніе—асимптотическимъ. Такъ какъ одновременно съ приближеніемъ къ одной оси кривая безпрерывно удаляется отъ другой оси, то здѣсь это соотношеніе выражаетъ тотъ фактъ, что при столь еще болѣеи давленіи объемъ газа никогда не будетъ равняться нулю, а равнымъ образомъ, что при какомъ бы ни было болѣеи объемѣ давленіе никогда не будетъ равно нулю. Впрочемъ, распространеніе этого заключенія до безконечности опять представляло бы собой экстраноляцію (стр. 75), которая подлѣжитъ законному сомнѣнію.

Плотность кислорода. Послѣ этихъ длинныхъ, но неизбежныхъ предварительныхъ разсужденій мы можемъ на основаніи наблюдаемаго объема v кислорода при температурѣ t и давленіи p вычислить его „приведенный объемъ“ v_0 при 0° и давленіи p_0 (равномъ одной атмосферѣ или 76 сант. ртути), пользуясь формулою:

$$v_0 = \frac{pv}{p_0(1 + \alpha t)} = \frac{pv}{76(1 + 0,00367t)}$$

По очень точнымъ измѣреніямъ Морлея, вѣсъ 1 куб. сант. кислорода въ нормальныхъ условіяхъ равняется 0,0014290 гр.; слѣдовательно, плотность его—0,0014290. Наоборотъ, 1 гр. кислорода въ нормальномъ состояніи занимаетъ 699.8 куб. сант.; слѣдовательно, его протяженность—699.8. При какихъ угодно давленіяхъ p и температурахъ t эти значенія выражаются слѣдующимъ образомъ:

плотность:	$0,0014290 \frac{p}{76(1 + 0,00367t)}$
протяженность:	$699.8 \frac{76(1 + 0,00367t)}{p}$

Жидкій кислородъ. Кислородъ долгое время былъ известенъ только въ газообразномъ состояніи и лишь въ 1877 году онъ былъ превращенъ въ жидкость одновременно и независимо другъ отъ друга Пикте и Кайльето. Это — жидкость синеватаго цвѣта и кипитъ при -180° С. при атмосферномъ давленіи. При повышеніи давленія точка кипѣнія повышается. Такимъ образомъ, повышая давленіе до 50 атмосферъ, можно довести точку кипѣнія до -118° . При болѣе высокомъ давленіи совсѣмъ уже не удастся вызвать явленіе кипѣнія; съ другой стороны, выше -118° нельзя сгустить кислородъ никакимъ давленіемъ, какъ бы высоко оно ни было. Такія предѣльные значенія, при которыхъ могутъ одновременно существовать газъ и жидкость, называютъ *критическимъ*; слѣдовательно, 50 атмосферъ, — критическое давленіе и -118° С. или 155° А. — критическая температура кислорода. Болѣе подробно объ отношеніи вещества около критической точки будетъ сообщено позднѣе.

Между тѣмъ какъ въ прежнее время жидкій кислородъ можно было получать лишь въ малыхъ количествахъ и съ большимъ трудомъ, въ 1896 году Линде выработалъ прѣемъ, съ помощью котораго, путемъ непрерывнаго процесса, воздухъ сравнительно легко превращается въ жидкое состоянiе. Способъ основывается на томъ, что сильно сжатый воздухъ при быстромъ расширенiи охлаждается; получающiйся при этомъ холодъ сначала не используется для дальнѣйшаго охлажденiя сжатого воздуха, такъ что при его расширенiи получается гораздо болѣе низкая температура; повторяя непрерывно этотъ круговоротъ, скоро удается понизить температуру настолько, что расширяющiйся воздухъ превращается въ жидкость.

Изъ полученной жидкой смѣси кислорода и азота сперва испаряется азотъ, такъ какъ его точка кипѣнiя лежитъ при -194° , слѣдовательно, значительно ниже соответствующей точки для кислорода, и остается смѣсь, все болѣе богатая кислородомъ, въ концѣ-концовъ — почти чистый жидкій кислородъ.

Благодаря этому, производство жидкаго кислорода настолько удешевилось, что сдѣлана попытка примѣнять его въ смѣси съ углемъ въ качествѣ взрывчатого вещества.

Техническiй кислородъ. Хотя каждый имѣеть въ распоряженiи неограниченныя количества кислорода, тѣмъ не менѣе приготовленiе его для продажи сдѣлалось уже замѣтной отраслью промышленности. Это происходитъ отъ того, что кислородъ воздуха разжиженъ азотомъ и потому при горѣнiи даетъ не столь высокую температуру, какъ чистый кислородъ. Слѣдовательно, тамъ, гдѣ дѣло касается полученiя очень высокихъ температуръ, необходимо примѣнять чистый кислородъ, и приходится специально его готовить.

Химическiе методы, служащiе для этой цѣли, можно здѣсь не описывать. Полученiе изъ бертолетовой соли для крупнаго производства является еще слишкомъ дорогимъ; пользуются другими веществами, которыя при извѣстныхъ температурахъ поглощаютъ кислородъ изъ воздуха, а при другихъ — обратно его выдѣляютъ.

Здѣсь можно описать въ общихъ чертахъ лишь одинъ методъ. Онъ основанъ на легкомъ полученiи жидкаго кислорода изъ воздуха (см. выше). Изъ смѣси кислорода и азота, которая здѣсь получается, благодаря частичному испаренiю, удаляется извѣстное содержанiе азота. Благодаря тому, что получающiйся при этомъ холодъ используется для сжиженiя новыхъ количествъ воздуха, достигаютъ того, что кислородъ и азотъ воздуха отдѣляются другъ отъ друга донельно совершенно, и это за такую цѣну, которая дѣлаетъ выгоднымъ техническое приготовленiе.

Приготовляемый на продажу кислородъ накачивается въ стальные сосуды, въ которыхъ онъ находится подъ давленiемъ 100 атмосферъ, и изъ нихъ поворачиванiемъ винтоваго крана его можно выпускать съ желаемой скоростью. Для того, чтобы поддерживать опредѣленную скорость продолжительное время, несмотря на постепенное опорожненiе „бомбы“, существуетъ редуцирующiй вентиль, отверстiе котораго постепенно открывается по мѣрѣ того, какъ давленiе внутри ослабѣваетъ,

и этимъ обуславливается почти-что независимое отъ давленія истечение газа. Большею частью продажный кислородъ содержитъ еще отъ 5 до 10 процентовъ азота.

Другія свойства. Въ виду большого значенія кислорода, еще много другихъ свойствъ этого элемента опредѣлено количественно. Между тѣмъ ихъ важность большей частью не настолько уже велика, чтобы говорить отдѣльно о каждомъ изъ нихъ.

Слѣдуетъ указать одно изъ нихъ, именно *растворимость въ воду*, потому что это имѣетъ значеніе во многихъ случаяхъ. Она не велика: одинъ объемъ воды растворяетъ при 0° 0,049 при 20° 0,031 объемныхъ частей кислорода.

Изъ атмосфернаго воздуха, въ которомъ кислородъ составляетъ только одну пятую, растворяется также только пятая часть. Отсюда вытекаетъ, что при 0° 32 гр. кислорода потребовали бы для своего растворенія 457 литровъ воды, если бы растворъ былъ бы чистымъ насыщеннымъ кислородомъ. Если же онъ насыщенъ воздухомъ, то лишь въ 2—3 куб. метрахъ воды содержались бы тѣ же 32 гр.¹⁾

Далѣе слѣдуетъ указать, что кислородъ *парамикнитенъ*, т.-е., подобно жемчугу, притягивается магнитомъ. Соотвѣственно малой плотности, это свойство у газообразнаго кислорода незамѣтно, тогда какъ у жидкаго оно очень легко наблюдается.

Озонъ. Чистый кислородъ подъ вліяніемъ электрическихъ искръ измѣняетъ свой объемъ, причемъ онъ сжимается и вмѣстѣ съ тѣмъ приобретаетъ новыя свойства. Лучше всего опыты производить въ аппаратѣ, состоящемъ изъ двухъ стальныхъ трубъ одна въ другую. Снаружи и изнутри эти трубки обкладываются проводящими электричества; каждая изъ обкладокъ соединена съ полюсомъ индук-

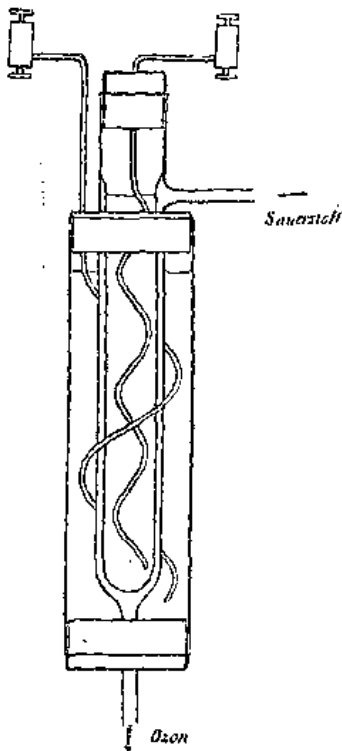


Рис. 19.

ціонной катушки и въ промежуткѣ между обѣими трубками медленною струей пропускается кислородъ²⁾.

Признаки. Что образовалось нечто новое, доказывается прежде всего тѣмъ, что выходящій газъ обладаетъ рѣзкимъ запахомъ, который

¹⁾ Приблизительно. *Red.*

²⁾ Удобное видоизмѣненіе аппарата состоитъ въ томъ, что обкладками служить слабая сѣрная кислота (которая оказывается довольно хорошимъ проводящимъ электричества) (рис. 19); благодаря жидкости, аппаратъ во время дѣйствія остается холоднымъ, что имѣетъ большое вліяніе на выходъ озона, потому что онъ разрушается отъ нагреванія, т.-е. снова превращается въ обыкновенный воздухъ.

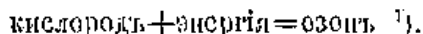
раздражаетъ слизистыя оболочки и возбуждаетъ кашель. Затѣмъ блестящая серебряная пластинка чернѣетъ, будучи помещена въ токѣ этого газа, между тѣмъ какъ на воздухѣ и даже въ чистомъ кислородѣ она не подвергается никакому измѣненію. Наконецъ, безцвѣтный растворъ іодистаго кали (стр. 45) окрашивается въ темнобурый цвѣтъ, если черезъ него пропускать измѣненный кислородъ, тогда какъ обыкновенный кислородъ не оказываетъ никакого вліянія. Все эти новыя свойства опять исчезаютъ, если измѣненный кислородъ пропускать черезъ нагрѣтую стеклянную трубку.

Здѣсь мы имѣемъ передъ собою такой фактъ: простое или неразложимое вещество пріобрѣтаетъ нѣмало свойствъ, но возгупая путемъ взаимодействія въ химическое соединеніе съ другимъ веществомъ. Дѣло въ томъ, что стекло электрическаго аппарата, съ которымъ кислородъ соприкасается во время своего измѣненія, остается совершенно неизмѣненнымъ, точно такъ же, какъ и нагрѣтая трубка, въ которой измѣнившійся кислородъ снова превращается въ обыкновенный.

Кислородъ, получающійся при дѣйствіи электричества нѣмало свойствъ, образуется еще при различныхъ другихъ условіяхъ. Его можно узнать уже въ очень малыхъ количествахъ по его характерному рѣзкому запаху, почему онъ и получилъ названіе *озона*.

Чистый озонъ. Въ нашемъ аппаратѣ кислородъ, впрочемъ, лишь въ незначительной степени превращается въ озонъ, такъ что выходящій газъ представляетъ смѣсь кислорода съ небольшимъ процентомъ озона. Чистый озонъ можно получить, пропуская смѣсь черезъ трубку, охлаждаемую жидкимъ кислородомъ; озонъ сгущается въ такомъ случаѣ въ жидкость цвѣта василькова, которая при -110° С превращается въ синіе пары. Работа съ этимъ газомъ представляетъ опасность, потому что онъ легко взрываетъ, превращаясь, съ выдѣленіемъ теплоты, въ обыкновенный кислородъ.

Отношеніе озона къ кислороду. Этотъ послѣдній фактъ даетъ намъ ключъ къ пониманію явленія. Теплота, которую выдѣляетъ озонъ, при переходѣ въ обыкновенный кислородъ, заключалась въ озонѣ, разумеется, не какъ тѣловая, но какъ другого рода энергія, которую мы называемъ *химической энергіей*. Слѣдовательно, мы можемъ составить уравненіе:



Дѣйствіемъ электрическихъ разрядовъ кислороду сообщается энергія, которая необходима для его превращенія въ озонъ.

Поэтому, очевидно, озонъ можетъ образоваться изъ кислорода лишь при такихъ условіяхъ, гдѣ ему можетъ доставляться пушная энергія. Въ самомъ дѣлѣ, это имѣетъ мѣсто при нѣкихъ (позднѣе указываемыхъ) условіяхъ, ведущихъ къ образованію озона.

Аллотропія. Элементы, обладающіе различными свойствами въ силу различнаго запаса энергіи, называются *аллотропными*. Такимъ образомъ,

1) Уравненіе не должно выражать, что обыкновенный кислородъ не включаетъ въ себя энергіи, но только то, что озонъ заключаетъ ее въ *болыишемъ количествѣ* чѣмъ обыкновенный кислородъ.

кислородъ и озонъ являются аллотропными формами одного и того же элемента. Сущность аллотропнн вытекаетъ, съ одной стороны, изъ того, что различныя формы безъ остатка могутъ превращаться одна въ другую, съ другой — изъ того, что равныя вѣсовыя количества двухъ формъ съ одинаковыми вѣсами другихъ веществъ даютъ одинаковыя продукты. Такъ, черезъ соединеніе какого-нибудь горючаго вещества съ кислородомъ или съ озономъ получаются совершенно одинаковыя соединенія, въ которыхъ отъ различія обѣихъ формъ кислорода не остается и слѣда.

Кромѣ различія въ химическомъ отношеніи и въ запасѣ энергіи, между кислородомъ и озономъ существуютъ также еще различія въ физическихъ свойствахъ. Въ особенности слѣдуетъ упомянуть, что плотность озона относится къ плотности кислорода, какъ 3 : 2. Одинъ куб. сант. озона вѣситъ въ нормальномъ состояніи 0,002144 гр., а 1 гр. озона занимаетъ объемъ въ 466,5 куб. сант.

Техническое примѣненіе. Въ виду того, что озонъ дѣйствуетъ на вещества, способныя окисляться, гораздо быстрѣе и сильнѣе, нежели обыкновенный кислородъ, въ настоящее время онъ производится электрическимъ путемъ въ большихъ размѣрахъ и применяется для бѣленія, для очистки крахмала, для осмоленія маселъ и т. д.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

В о д о р о д ъ.

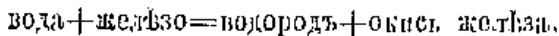
Полученіе изъ воды. Однимъ изъ самыхъ важныхъ и самыхъ распространенныхъ соединеній кислорода является вода. Это вещество на ряду съ кислородомъ содержитъ въ себѣ другой элементъ, который носитъ названіе водорода и можетъ быть полученъ изъ воды, если отъ нея отнять кислородъ. Это можно произвести, напрымѣръ, съ помощью раскаленнаго желѣза. Мы убѣдились на стр. 63, что желѣзо при высокой температурѣ соединяется съ кислородомъ. Если желѣзо въ видѣ тонкой проволоки, стружекъ или какомъ-нибудь другомъ тонко раздробленномъ состояніи накалывать въ трубкѣ и черезъ нее пропускать водяной паръ (рис. 20), то послѣдній превращается въ газъ, который можно собирать надъ водой, подобно кислороду.

Открытіе водорода. Собранный газъ по внѣшнему виду походить на кислородъ; подобно кислороду, онъ безцветенъ, безъ запаха и безъ вкуса ¹⁾ и замѣтнымъ образомъ не растворяется въ водѣ. Однако, его легко отличить отъ кислорода при помощи извѣстной реакціи послѣд-

¹⁾ Газъ, получаемый изъ воды и обыкновеннаго желѣза, обладаетъ неприятнымъ запахомъ, напоминающимъ нефть; впрочемъ, запахъ зависитъ отъ образования другихъ веществъ, вслѣдствіе содержанія угля въ обыкновенномъ желѣзѣ, и не наблюдается при употребленіи чистаго желѣза.

ного. Такая лучинка не воспламеняется, но гаснет; если же внести в газ горящую лучинку, то хотя она также гаснет, но зато газ воспламеняется и горит бледным пламенем. Таким образом, водород не может поддерживать горения дерева, но с своей стороны горит на воздухе.

Доказательство кислорода в водѣ. Если взять исследовать железо, то оказывается, что оно покрылось темной хрупкой массой, имеющей те же самые свойства, что и вещество, образующееся при горении железа в кислородѣ, и действительно, это есть та же самая окись железа. Следовательно, происходит следующий процесс:



Другой способ получения водорода. Только что описанный опыт имеет большое историческое значение, потому что в свое время

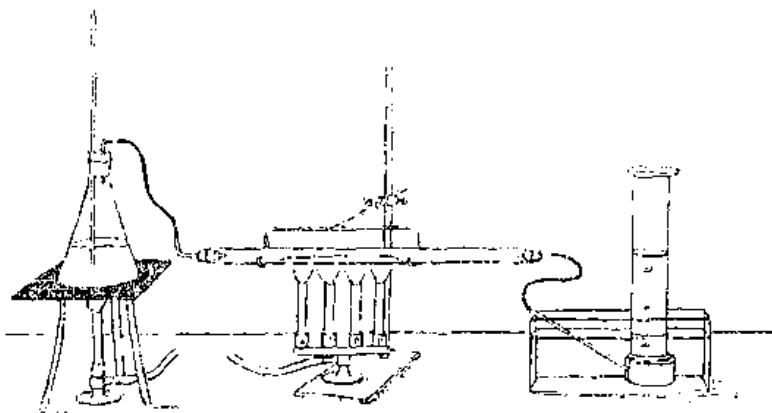


Рис. 20.

послужил для доказательства сложной природы воды (которая ранее того считалась элементом), но он дает сравнительно мало водорода и неудобен для выполнения.

Гораздо проще, вместо железа, воспользоваться таким металлом, который уже при низкой температурѣ разлагает воду. Это разложение происходит под влиянием легких металлов, например, магния. Если порошок магния в томъ видѣ, въ какомъ онъ в настоящее время в большомъ количествѣ употребляется для получения яркого и моментального освѣщения при фотографированіи, облить водой, то хотя при обыкновенной температурѣ и не обнаруживается никакого дѣйствія, но при нагреваніи до кипѣнія, напротивъ, медленно выделяется газъ, который можно собирать обыкновеннымъ образомъ и обнаружить водородъ по его способности горѣть блѣдно-синимъ пламенемъ.

Можно значительно ускорить выделение газа, если в водѣ растворит немного хлористого магнезійа, солеобразнаго соединенія магнія. Она не принимаетъ участія въ процессѣ, но растворяетъ образующуюся

окись магния и освобождаетъ поверхность металлическихъ частицъ отъ этого налета, затрудняющаго дѣйствіе воды.

Наконецъ, существуютъ еще легкіе металлы, энергично разлагающіе воду уже при обыкновенной температурѣ. Это происходитъ, напримеръ, при дѣйствіи цинка (стр. 51). Если нѣкоторое количество металла поместить въ воду, то происходитъ весьма энергичное взаимодействие, причемъ развивается такое количество тепла, что металлъ плавится. Чтобы собрать образующійся при этомъ газъ, можно поступать слѣдующимъ образомъ.

Въ ванну съ водой вносятъ немного цинка и прижимаютъ его подъ водой опрокинутой ложечкой, одѣланной изъ тонкой проволочной сѣтки (рис. 21). Выдѣляющійся газъ поднимается вверху черезъ полнѣ сѣтки, тогда какъ металлъ задерживается. Если подвести ложечку подъ опрокинутую и наполненную водой трубку, стоящую въ ваннѣ, то можно собрать газъ и обнаружить водородъ.

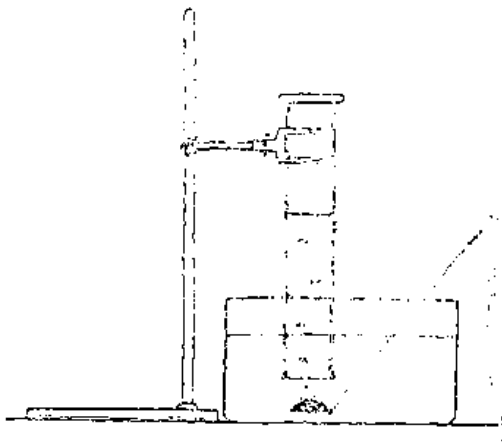


Рис. 21.

Можно также обернуть цинкъ фильтровальной бумагой и быстро внести щипцами въ отверстие трубки. Вода въ такомъ случаѣ проникаетъ къ цинку лишь спустя нѣкоторое время и онъ всплываетъ внутри трубки, гдѣ дѣйствуетъ на воду и выдѣляетъ газъ. Здѣсь также можно обнаружить водородъ по его способности горѣть.

Обыкновенно полученный такимъ образомъ газъ горитъ по свѣтлѣ, а желтымъ пламенемъ. Это зависитъ отъ присутствія капелекъ жидкости, заключающей въ себѣ образовавшееся соединеніе цинка; отъ него происходитъ желтый цвѣтъ пламени. Для устранения этого слѣдуетъ оставить стоять газъ нѣкоторое время, пока не осядутъ капельки жидкости и газъ по освободится отъ тумана.

Химическія „силы“. Если сравнить методы, которыми получается кислородъ, съ методами полученія водорода, то обнаружится существенная разница. Окись ртути и бертолетова соль распадаются при повышенной температурѣ на кислородъ и другую составную часть безъ химическаго взаимодействия какого-нибудь другого вещества, тогда какъ водородъ получается такимъ образомъ, что другая составная часть воды выдѣлилась не какъ элементъ, но вступала въ новое соединеніе. При этомъ образованіе водорода изъ воды происходитъ тѣмъ легче, чѣмъ энергичнѣе совершается связываніе кислорода вносимымъ веществомъ, т. е. чѣмъ прочнѣе образующееся при этомъ соединеніе.

Эти отношенія одинаково повторяются во многихъ другихъ случаяхъ. Мы имѣемъ комбинацію веществъ $A+B$ и прибавляемъ къ ней вещество C , которое можетъ связываться съ A въ очень прочное соединеніе, тогда образуется это соединеніе $A+C$ и на ряду съ этимъ веществомъ B .

Долгое время эти положенія представляли въ слѣдующей наглядной формѣ, которой еще и теперь пользуются во многихъ случаяхъ, хотя въ серьезныхъ отношеніяхъ она нецѣльна. Различныя вещества представляли себѣ одаренными силами, при содѣйствіи которыхъ они могутъ взаимно связываться. Если теперь сила между A и C больше, нежели между A и B , то C , встрѣчая соединеніе $A+B$, должно разлагать его; A связывается или удерживается C , а B изъ своего соединенія съ A вытѣсняется и остается свободнымъ.

Въ настоящемъ случаѣ принимали, что сила между водородомъ и кислородомъ меньше, чѣмъ между желѣзомъ и кислородомъ; поэтому если вода предоставлена дѣйствію желѣза, то меньшая сила побѣждается болѣею, и водородъ вытѣсняется изъ воды болѣе сильнымъ желѣзомъ.

Болѣе тщательное изученіе химическихъ процессовъ показало несостоятельность этого представленія, которое объясняетъ очень грубо нѣкоторыя лишь фактическія отношенія, тогда какъ, наоборотъ, съ другими фактами находится въ противорѣчіи. Между тѣмъ, благодаря его долговременному примѣненію въ химіи, оно настолько вкоренилось въ обычный языкъ науки, что для вниманія его приходится считаться съ этимъ представленіемъ, хотя лучше не пользоваться имъ. Надлежащее представленіе о такихъ процессахъ будетъ дано въ скоромъ времени.

Полученіе водорода изъ кислотъ. Всѣ описанные опыты, съ помощью которыхъ водородъ получается изъ воды, являются неудобными для практическаго выполненія, именно въ тѣхъ случаяхъ, когда дѣло идетъ о добычаніи довольно значительныхъ количествъ. Для этой цѣли разлагаютъ не воду, а другія водородныя соединенія.

Среди многочисленныхъ соединеній водорода существуетъ особенно большой и важный классъ, который носитъ названіе *кислотъ*. Они представляютъ собой водородныя соединенія, обладающія свойствомъ выдѣлять свой водородъ при взаимодействіи съ металлами. Сила этого взаимодействия оказывается не одинаковою, смотря по природѣ кислоты, и такъ какъ существуетъ значительное разнообразіе кислотъ и металловъ, то можно выбрать наиболѣе пригодныя для этой цѣли.

Наиболѣе пригоднымъ металломъ оказывается цинкъ (стр. 58), кислотой—соляная. Если смѣшать цинкъ и соляную кислоту, то уже при обыкновенной температурѣ происходитъ энергичное взаимодействие, и въ результатѣ свободно можетъ выдѣляться какое угодно количество водорода.

Аппараты, служащіе для этой цѣли, могутъ имѣть весьма различное устройство. Очень употребительное устройство представляетъ рис. 22. Цинкъ помещается въ стеклянкѣ, которая для большого удобства имѣетъ около дна еще трубу, закрытый пробкой съ краномъ. Въ горло стеклянки плотно вставлена пробка съ двумя отверстіями, въ которыя проходятъ капельная воронка и короткая стеклянная трубка. Капельная воронка отличается отъ обыкновенной только своимъ краномъ, который позво-

лется по желанию спускать или закрывать находящуюся в ней жидкость. На газоотводную трубку надеть каучуковый рукав, къ которому присоединяются дальнейшие аппараты.

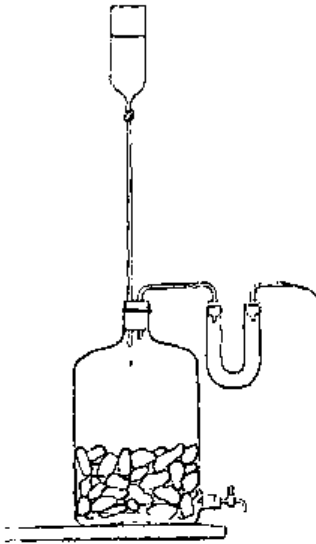


Рис. 22.

Если хотят получить водородъ, то стоитъ только наполнить воронку соляной кислотой и осторожно открыть кранъ, такъ чтобы кислота попадала на днѣсь отдѣльными каплями. Каждая капля тотчасъ же выдѣляетъ газъ, и, устанавливая кранъ, можно заставить выдѣляться газъ съ какой угодно скоростью. Если не нужно больше газа, то закрываютъ соевѣмъ кранъ, и аппаратъ готовъ для слѣдующаго употребленія. Когда стеклянка почти наполнилась жидкостью, ее можно спустить черезъ нижній кранъ.

Въ некоторыхъ случаяхъ целесообразно воронку съ краномъ замѣнить другою стеклянкой съ тубусомъ, соединяя ее подвижно при помощи каучуковаго рукава съ тубусомъ первой стеклянки. На рукавѣ надѣтъ клемма изъ латуни, такъ назыв. „зажимный кранъ“, запирающій рукавъ, благодаря сжиманию. Вторая стеклянка на-

полнена соляной кислотой и помещается выше первой (рис. 23). Съ помощью винта зажимный кранъ открываеется настолько, что соляная кислота стекаетъ на цинкъ по каплямъ, послѣ чего начинается выдѣленіе газа и можетъ регулироваться какъ угодно.

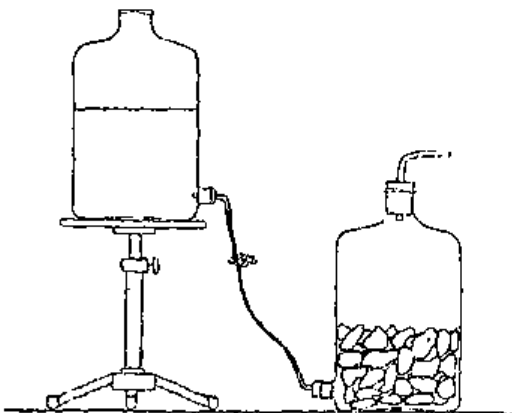


Рис. 23.

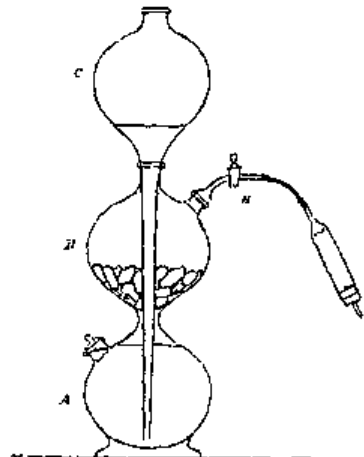


Рис. 24.

Другая форма, правда, менѣе удобная, но все-таки весьма употребительная, представлена на рис. 24. Аппаратъ Киппа, называемый

по имени его изобрѣтателя, состоитъ изъ нижняго двойного сосуда *AB*, каждая половинъ котораго имѣетъ сбоку тубусъ, и верхней круглой воронки *C*, длинная трубка которой доходить до дна *A* и прилипла къ горлу *B*. Изъ *B* помѣщается цинкъ, въ *C* кислота; газоотводная трубка вставлена въ боковой тубусъ *B* и закрывается краномъ. Способъ дѣйствія заключается въ слѣдующемъ.

Если открыть кранъ *H*, то сначала изъ аппарата выходитъ воздухъ; кислота изъ *C* стекаетъ въ *A* и послѣ того, какъ *A* наполнится, она доходитъ до цинка. Тотчасъ же начинается выдѣленіе газа, и образующійся водородъ выходитъ черезъ кранъ *H*. Если газа образовалось больше того, сколько можетъ проходить черезъ кранъ, то кислота выталкивается изъ *B* въ *A* и *C*; она уходитъ, не касаясь цинка, и выдѣленіе газа прекращается, соответственно замедляется. При большомъ расхождѣ газа, наоборотъ, опять больше кислоты попадаетъ на цинкъ и быстрее становится послѣдующее выдѣленіе газа.

Если эта самодѣйствующая регулиція составляетъ преимущество аппарата, то недостатокъ его заключается въ томъ, что свѣжая кислота изъ *C* отчасти смѣшивается съ отработавшей въ *A* и такимъ образомъ ея дѣйствіе замедляется. Поэтому никогда нельзя сполна использовать кислоту, какъ это имѣетъ мѣсто въ описанныхъ сначала аппаратахъ.

Высуниваніе газовъ. Водородъ, который можно такимъ образомъ добывать въ какомъ угодно количествѣ, оказывается не вполне чистымъ, потому что изъ содержащихъ воду жидкостей, въ присутствіи которыхъ онъ образуется, — захватываетъ водяной паръ. Для того, чтобы освободить отъ водяного пара, водородъ пропускаютъ черезъ вещества, связывающія воду. Существуетъ много такихъ сушительныхъ средствъ; самое удобное — хлористый кальцій, бѣлаго цвѣта, сильно расплывающаяся соль, получающаяся въ качествѣ побочнаго продукта при многихъ химическихъ производствахъ и потому весьма дешевая; солью наполняютъ трубку, помѣщаемую на пути газообразнаго водорода, и укрѣпляютъ эту трубку проще всего такъ, какъ это указано на рис. 22 и 24.

Другое весьма энергичное сушительное средство составляетъ концентрированная сѣрая кислота. Такъ какъ она представляетъ собой жидкость, то ее помѣщаютъ или въ промывленную стеклянку (рис. 25), въ которой заставляютъ газъ проходить пузырьками черезъ жидкость, или распределяютъ ее на какомъ-нибудь матеріалѣ, имѣющемъ большую поверхность и не измѣняющемся отъ кислоты, напримеръ, битое стекло или лучше пемза. Въ такомъ случаѣ ее можно, какъ твердое вещество, набивать въ трубки, причемъ слѣдуетъ только принимать въ расчетъ, что кислота, благодаря притягиванію воды, увеличивается въ объемъ и стекаетъ въ самыя нижнія части аппарата. Поэтому нужно позаботиться о томъ, чтобы имѣлось пространство для собранія стекающей жидко-

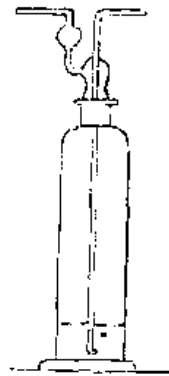


Рис. 25.

сти. Рис. 26 изображает такую сушильную колонку, предназначенную для больших массъ газа и удовлетворяющую этимъ требованіямъ; ею можно пользоваться также для хлористаго кальция.

Кромѣ водяного пара, водородъ часто содержитъ еще очень мелкія капельки жидкости, изъ которой онъ выдѣляется (стр. 83). Онъ проходитъ черезъ сушильныя стѣлашки, но непременно будутъ задерживаться пробкой изъ ваты.

Другими примѣнами, которыя обыкновенно бывають (въ очень маломъ количествѣ) въ водородѣ, мы не будемъ здѣсь заниматься, такъ какъ большей частью онъ не входитъ въ расчетъ при опытахъ, которыя приходится производить. Лишь одно обстоятельство, что чистый водородъ совершенно лишенъ запаха, маскируется этими слѣдами постороннихъ веществъ; нечистый водородъ имѣетъ некоторый запахъ, но теряетъ это свойство при соответствующей очисткѣ ⁴⁾.

Физическія свойства водорода. Самымъ замѣчательнымъ свойствомъ этого элемента является его незначительная плотность; изъ всѣхъ известныхъ веществъ, какъ уже было указано, онъ имѣетъ наименьшую плотность.

Если колбу вмѣстимостью около литра закрыть пробкой съ хорошимъ стекляннымъ крапомъ, то, при взвѣшиваніи одинъ разъ съ воздухомъ, въ другой разъ послѣ предварительнаго выкачиванія воздуха, получается разница въ вѣсѣ вѣскольکو больше 1 грамма. Если наполнить пустую колбу водородомъ при атмосферномъ давленіи, то при вѣсѣ получается только 0,1 гр., даже вѣскольکو меньше. Это показываетъ, что водородъ, не крайней мѣрѣ, въ десять разъ легче воздуха. Точный опытъ даетъ отношеніе 1 : 14.4.

При сравненіи вѣсѣ одинаковыхъ объемовъ кислорода и водорода при 0° и 76 смт. давленія отношеніе оказывается равно 15,88 : 1 или 16 : 1,008.

Такъ какъ 1 куб. смт. кислорода при нормальныхъ условіяхъ вѣситъ 0,001429 гр., то вѣсѣ 1 куб. смт. водорода или его абсолютная плотность въ нормальномъ состояніи равняется 0,0000900.

Нормальный вѣсѣ. Это отношеніе прежде всего имѣетъ значеніе для обоихъ газовъ въ нормальномъ состояніи. Благодаря соответствію закона давленія и закона температуры для всѣхъ газовъ (стр. 67 и 68), оно остается безъ перомѣны, если сравнивать плотности кислорода и водорода при какихъ угодно давленіяхъ и температурахъ, разъ только оба газа имѣють одинаковыя давленія и температуры. Следовательно, если вѣсѣ газа при какихъ угодно значеніяхъ давленія и температуры сравнить съ вѣсомъ равнаго объема *нормального газа* при тѣхъ же са-

⁴⁾ Такую очистку можно производить растворомъ хамелеона; его наливають въ промывную стѣлашку, черезъ которую пропускають водородъ.

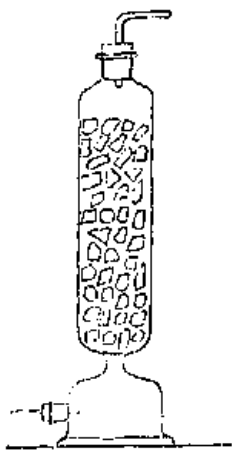


Рис. 26.

мыхъ условіяхъ, то получается постоянное численное отношеніе, независимое отъ давленія и температуры и опредѣляемое лишь природою газа.

Такимъ нормальнымъ газомъ служитъ не дѣйствительно существующее вещество, но воображаемый газъ, который въ 32 раза легче кислорода. Историческое развитіе, приведенное къ выбору именно этого числа, будетъ выяснено поздѣе; пока достаточно привести это въ извѣстность.

Отношеніе вѣса данного газа къ вѣсу равнаго объема нормального газа при одинаковыхъ условіяхъ называется его *молекулярнымъ весомъ* или *нормальнымъ весомъ*. Такъ, какъ первое названіе является слѣдствіемъ въ некоторыхъ гипотетическихъ представленій о строеніи газовъ, для фактической стороны дѣла собственно не существующихъ, то мы предпочитаемъ терминъ нормальный вѣсъ, хотя другое пока еще оказывается болѣе употребительнымъ.

Такъ какъ нормальный газъ въ 32 раза легче кислорода, то его абсолютная плотность въ нормальномъ состояніи, т.-е. при 76 сант. давленія и 0° , равняется 0.00004466 гр., и его протяженность равна 22400 куб. сант. Оба эти числа имѣютъ важное значеніе и находятъ самое широкое приложеніе.

Такимъ образомъ, нормальный вѣсъ газа получается, если его вѣсъ G раздѣлить на вѣсъ равнаго объема нормального газа при томъ же давленіи p и той же самой температурѣ t . Этотъ вѣсъ g получается изъ уравненія (стр. 71):

$$g = 0,00004466 \frac{pv}{76(1 + 0,00367t)}$$

При этомъ объемъ слѣдуетъ измѣрять въ куб. сант. и давленіе въ сант. ртути. Если G вѣсъ газа, то, согласно опредѣленію, нормальный вѣсъ равняется $\frac{G}{g}$ или, вводя значеніе g , вводя абсолютную температуру $T = 273 + t$ и вычисляя всѣ числовые множители, получаемъ:

$$\text{нормальный вѣсъ} = 6232 \frac{GT}{pv}$$

По опредѣленію нормальный вѣсъ кислорода равенъ 32. Изъ выше приведенныхъ данныхъ для водорода нормальный вѣсъ его выходитъ 2.016.

Поэтому нормальный вѣсъ газа можно также представлять себѣ какъ вѣсовое количество газа, которое при одинаковомъ давленіи p и одинаковой температурѣ T занимаетъ тотъ же самый объемъ v , какой и 1 гр. нормального газа. Теперь изъ уравненія $pv = \gamma T$ или $\frac{pv}{T} = \gamma$ вытекаетъ, что константа γ зависитъ только отъ давленія, объема и температуры, слѣдовательно, при равенствѣ этихъ величинъ, получаютъ одинаковыя значенія γ у различныхъ газовъ. Поэтому, на основаніи толь-

но-что данного определения нормального вѣса, слѣдуетъ, что для нормально вѣса какого угодно газа постоянная r должна имѣть одинаковое значеніе, независимо отъ природы газа. Константу, отнесенную къ нормальному вѣсу, мы называемъ R .

Чтобы вычислить ее, отнесемъ уравненіе $\frac{pv}{T} = R$ къ нормальному газу при 0° и атмосферномъ давленіи. Тогда $v = 22400$ куб. сант., $p = 1013130$ въ абсолютныхъ единицахъ (стр. 66) и $T = 273$. Отсюда слѣдуетъ $R = 8,31 \times 10^7$ въ абсолютныхъ единицахъ ¹⁾. Уравненіе $pv = RT = 8,31 \times 10^7 T$ гадится, слѣдовательно, для нормального вѣса какого угодно газа.

Впрочемъ, при этомъ слѣдуетъ замѣтить, что общій законъ газовъ, равно какъ и его частные законы (законъ Бойля и Гей-Люссака), не представляетъ собой вполне точнаго закона. Но крайней мѣрѣ, все газы болѣе или менѣе отклоняются отъ него, и притомъ тѣмъ менѣе, чѣмъ разреженнѣе они. Слѣдовательно, здѣсь дѣло идетъ о предельномъ законѣ (стр. 21), къ которому дѣйствительными вещества лишь приближаются, но котораго никогда вовсе не достигаютъ.

* При обыкновенныхъ условіяхъ давленія и температуры у большинства газовъ отступленія незначительны и едва достигаютъ сотой доли всего значенія. Газъ, въ точности подчиняющійся закону $pv = RT$, называется „идеальнымъ газомъ“. Вышеупомянутый нормальный газъ принимается за идеальный.

* Такъ какъ въ прежнее время плотности газовъ относили почти исключительно къ плотности воздуха, какъ къ единицѣ, то необходимо установить отношеніе нашего нормального вѣса къ этимъ числамъ. Если литръ воздуха вѣситъ 1,293 гр., то, слѣдовательно, онъ въ 28,9 разъ тяжелѣе нормального газа. Чтобы вычислить нормальный вѣсъ по плотности, отнесенной къ воздуху, слѣдуетъ только помножить ее на 28,9, въ обратномъ случаѣ же разделить на 28,9.

Опыты. Малую плотность газообразнаго водорода можно наглядно показать различнымъ образомъ. Небольшой баллонъ изъ коллодія, сульфурнаго золота или каучука наполняютъ водородомъ и предоставляютъ самому себѣ. Такъ какъ водородъ приблизительно въ 14 разъ легче выѣшеннаго воздуха, то онъ испытываетъ соответствующее давленіе, что составляетъ приблизительно 1 гр. на каждый литръ, и поэтому баллонъ быстро поднимается вверхъ. То же самое можно показать, если пускать мыльные пузыри, надувая ихъ водородомъ.

Этимъ свойствомъ въ широкихъ размѣрахъ пользуются для снаряженія воздушныхъ шаровъ, которые, въ сущности, представляютъ собой мешки изъ непроницаемой для воздуха шелковой матеріи, наполненные водородомъ. Общій грузъ, который можетъ нести такой воздушный шаръ (включая его собственный вѣсъ), равняется круглымъ счетомъ 1 килограммъ на 1 куб. метръ. Впрочемъ, это применимо только

¹⁾ Если вычислить давленіе въ атмосферахъ, то $p = 1$ и $R = 82.1$. Если, наоборотъ, p вычислить въ гр. на 1 кв. сант., то $p = 1033$ (стр. 66) и $R = 8.48 \times 10^7$. Лучше всего держаться абсолютныхъ единицъ.

недалеко отъ поверхности земли, по мѣрѣ же поднятія вверхъ плотность воздуха уменьшается, и поднятіе вверхъ ослабѣваетъ.

Можно наглядно показать это свойство водорода въ другой формѣ: два стеклянныхъ цилиндра наполняютъ надъ водою газомъ и укрѣпляютъ одинъ прямо отверстіемъ вверхъ, другой — въ обратномъ положеніи (рис. 27). Если черезъ нѣсколько мгновеній къ обоимъ цилиндрамъ поднести огонь, то оказывается, что опрокинутый цилиндръ еще наполненъ водородомъ, а прямо поставленный содержитъ только воздухъ.

Отношеніе водорода при высокихъ давленіяхъ. Водородъ, какъ газъ, по своимъ свойствамъ въ наибольшей степени изъ всѣхъ известныхъ веществъ приближается къ „идельному“ газовому состоянію. Но при ближайшемъ изслѣдованіи замѣчается отклоненіе въ томъ смыслѣ, что водородъ при возрастающемъ давленіи измѣняетъ свой объемъ *меньше*, чѣмъ это должно бы быть по закону Бойля. Это отклоненіе становится тѣмъ больше, чѣмъ выше давленіе, и слѣдуетъ одному весьма простому закону, который можно выразить въ слѣдующей формѣ.

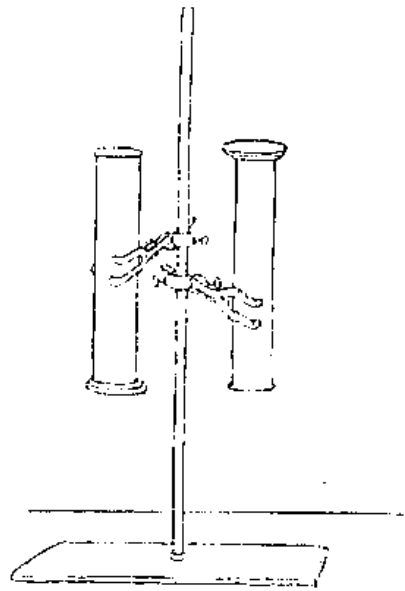


Рис. 27.

Весь объемъ въ совокупности состоитъ изъ одной части, строго подчиняющейся закону Бойля, и другой части, независимой отъ давленія. Если черезъ V назовемъ весь объемъ, черезъ v часть его, слѣдующую закону Бойля, для которой, слѣдовательно, при постоянной температурѣ вѣрна формула $pv = C$, гдѣ C — константа, и назовемъ черезъ b другую часть, независимую отъ давленія, тогда $V = xv + b$; а если x въ уравненіи $pv = C$ замѣнимъ его значеніемъ $V - b$, то получится $p(V - b) = C$, что выражаетъ состояніе водорода при всѣхъ и въ особенности высокихъ давленіяхъ.

Можно составить себѣ наглядное представленіе относительно содержанія этой формулы, если вообразимъ, что водородъ состоитъ изъ мелкихъ частицъ болѣе плотныхъ, которыя въ промежуткахъ между собой имѣютъ пустое пространство. Последнее слѣдовало бы закону Бойля, первое же представляло бы собой несжимаемую часть водорода.

У водорода при 0° и одной атмосферѣ давленія значеніе b достигаетъ 0,00062 общаго объема.

Формула $p(V - b) = C$ показываетъ, что чѣмъ выше подымается давленіе, тѣмъ незначительнѣе становится уменьшеніе объема, и что при очень большихъ давленіяхъ V можетъ быть лишь немного больше b . Тогда водородъ ведетъ себя почти какъ жидкость, потому что у тако-

вой, въ свою очередь, имѣется то свойство, что при большомъ увеличеніи давленія ея объемъ измѣняется лишь немного.

* Отклоненіе отъ закона $pv=RT$ обнаруживаются у другихъ газовъ большей частью въ такомъ видѣ, что они сначала сжимаются *слабѣе*, чѣмъ это соответствуетъ закону Бойля, а при очень высокихъ давленіяхъ они все ведутъ себя подобно водороду.

Жидкій водородъ. Благодаря примѣненію хорошо дѣйствующихъ холодильныхъ аппаратовъ, принципъ которыхъ былъ указанъ на стр. 77, въ новѣйшее время удалось наблюдать водородъ въ жидкомъ состояніи. Онъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, которая имѣетъ плотность при температурѣ кипѣнія всего лишь 0,07, но, несмотря на это, образуетъ вблизи атома видную поверхность и вообще обнаружив-

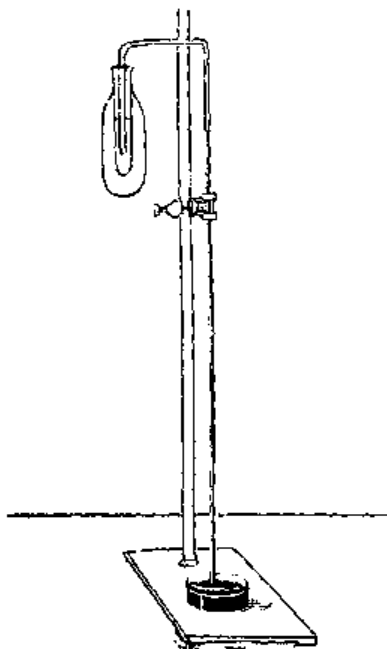


Рис. 28.

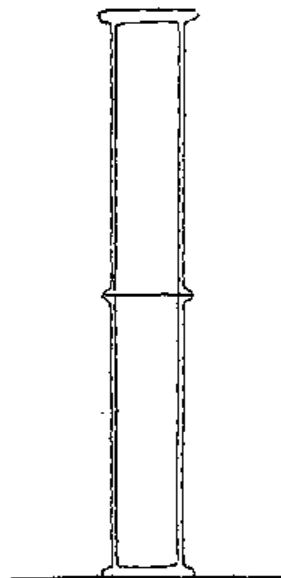


Рис. 29.

ваетъ состояніе жидкаго вещества. Водородъ кипитъ при атмосферномъ давленіи —252°, слѣдовательно, только на 21° выше абсолютнаго нуля; заставляя его кипѣть подъ воздушнымъ насосомъ, удастся только немного понизить эту температуру. При этой температурѣ все жидкости и газы (даже кислородъ и воздухъ) превращаются въ твердые тѣла, у которыхъ упругость паровъ оказывается чрезвычайно малой. Если, напримѣръ, въ сосудъ съ жидкимъ водородомъ внести запаянный конецъ изогнутой, какъ на рис. 28, трубки, наполненной воздухомъ, то въ верхней части тотчасъ же получится разрѣженіе и образуется вакуумъ, какой едва ли удастся получить съ помощью самыхъ лучшихъ насосовъ.

Диффузія. Если плотно сложить два цилиндра съ хорошо прищипованными краями, смазывая ихъ немного саломъ (рис. 29) и на-

полливъ предварительно верхній цилиндр водородомъ, то слѣдовало бы ожидать, что болѣе легкій подородъ останется вверху, а болѣе тяжелый воздухъ будетъ внизу. Между тѣмъ, если на другой день осторожно разнять оба цилиндра, закрывая ихъ тотчасъ же заготовленными стеклянными пластинками, то водородъ оказывается въ обоихъ цилиндрахъ. Дѣло въ томъ, что при соприкосновеніи съ огнемъ воспламеняется газообразное содержимое обоихъ и бѣдное пламя водорода со свистомъ и шумомъ вырывается изъ каждаго цилиндра ¹⁾.

Такое взаимное распространіе газомъ другъ въ друга называютъ *диффузіей*. Она представляетъ собой весьма общее явленіе; всѣ газы диффундируютъ другъ въ друга и при томъ до тѣхъ поръ, пока каждый газъ не распространится равномернo по всему объему.

Законъ парціального давленія Дальтона. Такимъ образомъ, различные газы, находящіеся въ одномъ и томъ же пространствѣ, относятся такъ, какъ будто каждый находился одинъ, потому что каждый самъ по себѣ слѣдуетъ закону, по которому газъ въ данномъ объемѣ находится въ покоѣ только тогда, когда онъ равномернo выполняетъ это пространство. *Для равновсія газовъ не важно, слѣдовательно, совокупное давленіе, но для каждаго отдѣльнаго газа—его парціальное давленіе, т.-е. то давленіе, которое производилъ бы газъ, если бы одинъ находился въ пространствѣ.*

Это очень важный фактъ, потому что еще много другихъ явленій у газовъ опредѣляется также ихъ парціальнымъ давленіемъ. Именно оно является рѣшающей величиной для равновсія при химическихъ процессахъ между газами, которые придется разсмотрѣть поздѣе.

Чтобы выразить математически эти отношенія, нужно принять во вниманіе, что совокупное давленіе въ газовой смѣси составляется изъ суммы парціальныхъ давленій и что каждый присутствующій газъ равномернo распределяется въ пространствѣ, слѣдовательно, общій объемъ также равенъ объему каждаго газа. Такимъ образомъ, если P —общее давленіе и V —общій объемъ, а соответствующіи отдѣльнымъ газамъ значенія обозначены черезъ p_1, p_2, p_3, \dots и v_1, v_2, v_3, \dots , то получаются уравненія $p_1 + p_2 + p_3 + \dots = P$ и $v_1 = v_2 = v_3 = \dots = V$.

Только-что выраженный законъ парціальныхъ давленій былъ установленъ Дальтономъ и названъ въ честь его. Законъ представляетъ спеціальный случай болѣе общаго закона, согласно которому въ какой угодно газовой смѣси (составныя части которой химически не дѣйствуютъ другъ на друга) каждый отдѣльный газъ относительно своихъ свойствъ ведетъ себя такъ, какъ будто бы во всемъ пространствѣ онъ существовалъ одинъ съ своимъ парціальнымъ давленіемъ. Поздѣе мы неоднократно будемъ имѣть возможность познакомиться съ отдѣльными случаями этого общаго закона.

Скорость истеченія. Ячейка изъ пористой глины вродѣ тѣхъ, что употребляютъ въ гальваническихъ элементахъ, закрывается проб-

¹⁾ Порѣніе водорода обнаруживаетъ здѣсь иная явленія, нежели обыкновенно; это зависитъ отъ смѣшиванія съ воздухомъ и скоро получать подробное объясненіе.

кой, через которую проходить стеклянная трубка, длиной в 1 метр (рис. 30). Эту трубку погружают в сосудъ съ (подкращенной) водой, и глиняную ячейку накрывают опрокинутымъ стаканомъ. Если теперь, подъ стаканъ пропускать быстрый токъ водорода, то видно, какъ изъ нижняго отверстия трубки выдѣляется рядъ пузырьковъ газа, — признакъ того, что внутри ячейки внезапно увеличилось давленіе. Спусти короткое время это прекращается и устанавливается равновѣсіе.

Удаляемъ теперь стаканъ; тогда также внезапно вода устремляется вверхъ по трубкѣ, — признакъ того, что въ ячейкѣ давленіе уменьшилось. Вода достигаетъ извѣстной высоты и затѣмъ снова падаетъ, потому что пористая ячейка не можетъ продолжительное время поддерживать разницу давленія.

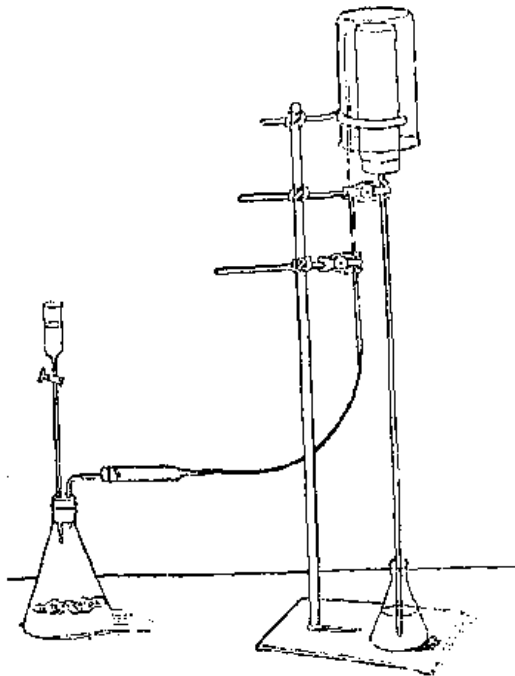


Рис. 30.

Эти явленія происходятъ отъ того, что водородъ гораздо быстрее проникаетъ черезъ тѣяя мѣлкія отверстия, какъ поры глиняной ячейки, нежели другіе газы, напримеръ, воздухъ. Такимъ образомъ, когда ячейка окружена водородомъ, какъ въ первой части опыта, то онъ быстро проникаетъ внутрь ея, потому что тѣяя его парціальное давленіе равно нулю. Одновременно по той же самой причинѣ изъ ячейки воздухъ проникаетъ въ находящейся снаружи водородъ. Но первое движеніе происходитъ гораздо быстрее и поэтому внутри ячейки возникаетъ избытокъ давленія, который го-

нитъ воздухъ въ видѣ пузырьковъ черезъ трубку. Равновѣсіе устанавливается, когда газы по обѣ стороны стѣнокъ ячейки имѣютъ одинаковый составъ.

Если теперь водородъ снаружи удалить, то тѣ же самые процессы повторяются въ обратномъ смыслѣ; водородъ проникаетъ наружу вслѣдствіе разницы парціальныхъ давленій и притомъ быстрее, чѣмъ воздухъ можетъ проникать внутрь; отсюда происходитъ уменьшеніе давленія.

* Подобныя различія, какія здѣсь оказываются въ скорости прохожденія черезъ поры глины, имѣютъ мѣсто при взаимной диффузіи двухъ газовъ безъ перегородки. Хотя оба рода движенія похожи, но дѣло идетъ все-таки не о тождественномъ явленіи. Необходимо только

вообще замѣтить, что водородъ диффундируетъ быстрее, чѣмъ всѣ другіе газы, и что скорость диффузіи вообще тѣмъ меньше, чѣмъ больше плотность газа.

* **Законъ истеченія Грема и Бунаэна.** Въ только-что разсмотрѣнной формѣ опытъ относительно различій въ скорости истеченія газовъ не пригоденъ для количественныхъ опредѣленій; для этого очень удобна слѣдующая форма.

Аппаратъ (рис. 31) представляетъ трубку для измѣренія газовъ (эвдиометръ), опущенную въ замыкающую жидкость, и имѣетъ на себѣ двѣ мѣтки m_1 и m_2 . Въ верхнемъ концѣ находится край, не открывающійся прямо въ воздухъ, но закрытый сверху тонкой платиновой пла-

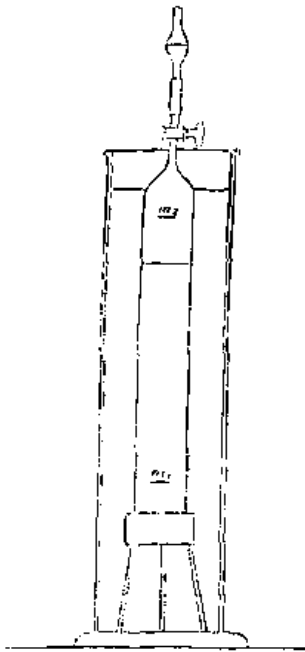


Рис. 31.

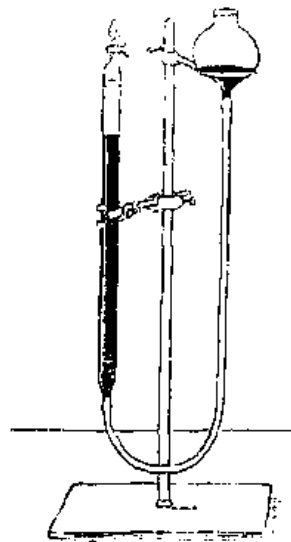


Рис. 32.

стинкой, изгибающейся весьма узкую щель. Если трубку наполнить газомъ почти до нижней мѣтки m_1 и открыть кранъ, то газъ вытѣсняется черезъ тонкое отверстіе, и можно наблюдать время, протекающее до того момента, когда замыкающая жидкость поднимется отъ нижней мѣтки до верхней.

Если въ качествѣ замыкающей жидкости служить ртуть, то при изображенномъ на рис. 31 расположеніи нижней мѣтки не видно. Въ такомъ случаѣ пользуются W — образной трубкой, какъ показано на рис. 32.

Если при прочихъ равныхъ условіяхъ произвести опытъ съ различными газами, то оказывается, что времена истеченія одинаковыхъ объемовъ черезъ одно и то же отверстіе относятся, какъ квадратные

корни изъ плотностей газовъ. Другими словами, скорости истечения обратно пропорціональны квадратнымъ корнямъ изъ плотностей.

Слѣдовательно, этимъ закономъ и описанными аппаратами можно пользоваться для измѣренія отношенія плотностей различныхъ газовъ. Этотъ способъ находить примѣненіе на газовыхъ заводахъ, такъ какъ по плотности можно судить объ относительномъ достоинствѣ свѣтлягаго газа.

Указанный сейчасъ законъ, открытый Громомъ и Вулзеномъ, можно вывести, какъ механическое слѣдствіе изъ условій опыта. Замыкающая жидкость при каждомъ опытѣ производитъ одинаковую работу, выполняя, благодаря наличному избытку давленія, пространство между двумя мѣтками. Эта работа превращается въ энергію движенія газа. Последняя выражается формулой $\frac{1}{2} m v^2$, гдѣ v скорость и m масса (стр. 23). При сравненіи двухъ газовъ, которые мы отличаемъ цифрами 1 и 2, должно быть $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2$. Плотности d относятся, какъ массы взятыхъ для опыта одинаковыхъ объемовъ газовъ; такимъ образомъ, и $d_1 v_1^2 = d_2 v_2^2$ или:

$$v_1 : v_2 = \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1}.$$



Рис. 33.

* **Спектръ водорода.** Если черезъ стеклянную трубку, наполненную водородомъ подъ давленіемъ нѣсколькихъ миллиметровъ ртути, пропускать электрическіе разряды, то водородъ накаливается и начинаетъ свѣтиться.

Опытъ производить обыкновенно въ трубкахъ, устроенныхъ такъ, какъ показываетъ рис. 33. Въ расширенныхъ частяхъ комѣтуются висящія платиновыя проволоки, черезъ которыя проходитъ электрическій токъ. Въ средней, болѣе узкой части, гдѣ токъ концентрируется на маломъ поперечникѣ, водородъ свѣтитъ наиболѣе сильно.

Невооруженному глазу свѣтъ электрически-раскаленного водорода кажется розово-краснымъ. Но если разсматривать свѣтящуюся линію черезъ призму, установленную преломляющимъ ребромъ параллельно свѣтящейся линіи, то видны, вмѣсто одной линіи, три отдѣльныхъ, красная, зеленая и фіолетовая. Последнюю наиболѣе трудно замѣтить.

Явленіе обусловливается тѣмъ, что призма не одинаково сильно отклоняетъ различныя лучи свѣта. Поэтому появленіе трехъ отдѣльныхъ изображеній доказываетъ, что свѣтъ водорода состоитъ изъ трехъ различныхъ родовъ лучей, изъ красныхъ, зеленыхъ и фіолетовыхъ. Этотъ свѣтъ относится иначе, чѣмъ тотъ, который исходитъ отъ обыкновеннаго пламени и раскаленныхъ твердыхъ тѣлъ; дѣло въ томъ, что, разсматривая послѣдній черезъ призму, находимъ свѣтлую линію, растянутую въ широкую полосу, — спектръ, въ которомъ другъ подлѣ друга являются всевозможныя роды свѣта отъ краснаго до фіолетоваго.

Появленіе указанныхъ трехъ линій оказывается свойствомъ водорода, котораго нѣтъ у другихъ веществъ; тѣ же самыя линіи появляются

также и тогда, когда водородъ накапливается какимъ-нибудь другимъ образомъ; появленіе ихъ не маскируется присутствіемъ другихъ веществъ, если они не превращаютъ сполна водородъ въ другія соединенія; а такъ какъ это едва ли происходитъ при наличии высокихъ температуръ, то эти линіи, т. е. „спектръ водорода“, являются превосходнымъ признакомъ присутствія водорода въ раскаленной массѣ газа.

Такимъ путемъ можно открывать водородъ не только на землѣ, но находить тѣ же самыя линіи въ такъ-называемыхъ протуберанцахъ солнца, т. е. факелоподобныхъ образованіяхъ, возвышающихся надъ краями солнца, которыя можно именно наблюдать при солнечныхъ затмѣніяхъ. Это доказываетъ, что на поверхности солнца водородъ встрѣчается въ громадныхъ количествахъ и притомъ въ свободномъ состояніи.

Равнымъ образомъ изъ спектрѣ многихъ звѣздъ можно замѣтить водородныя линіи, такъ что, благодаря своеобразному свѣтовому явле-

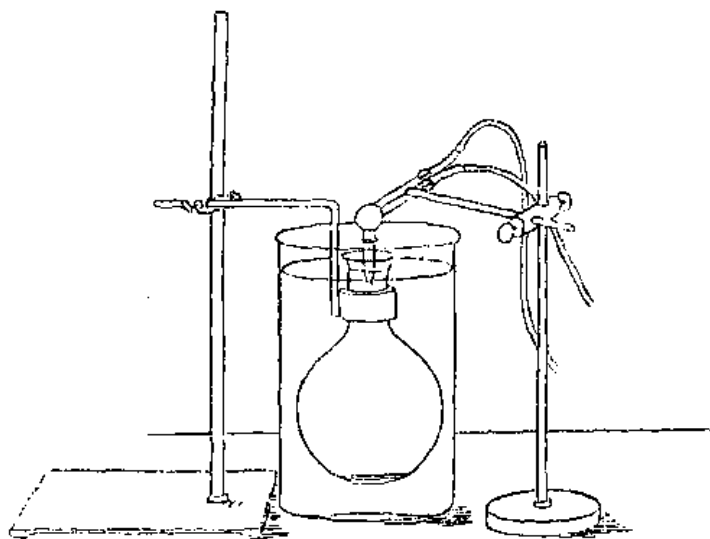


Рис. 34.

нію, доказано, что этотъ элементъ является веществомъ, разбѣяннымъ по всему міровому пространству.

Обыкновенный свѣтъ солнца и многихъ звѣздъ содержитъ темныя линіи, какъ разъ изъ тѣхъ самыхъ мѣстахъ спектра, въ которыхъ выступаютъ свѣтящіяся линіи водорода. Оба рода линій находятся другъ къ другу въ самой тѣсной связи. Въ дальнѣйшемъ мы подробнѣе рассмотримъ соотношеніе между этими линіями; здѣсь слѣдуетъ только упомянуть, что эти темныя линіи съ такой же вѣроятностью доказываютъ присутствіе водорода, какъ и свѣтлыя. На самомъ дѣлѣ, это есть то же самое явленіе, только обнаруживающееся при различныхъ условіяхъ.

Водородъ сгораетъ въ воду. Въ качествѣ характернаго признака водорода можно пользоваться его способностью горѣть на воздухѣ.

Что при этомъ получается изъ горящаго водорода, на этотъ вопросъ можно отвѣтить уже на основаніи тѣхъ свѣдѣній, которыя мы приобрѣли до сихъ поръ. Мы видѣли, что желѣзо и натрій при дѣйствіи воды переходятъ въ кислородныя соединенія, причемъ образуется водородъ. Согласно этому, вода представляетъ соединеніе кислорода съ водородомъ и такъ какъ горѣніе состоитъ въ соединеніи съ кислородомъ, то въ качествѣ продукта горѣнія водорода можно ожидать воду. Въ самомъ дѣлѣ, даже непосредственнымъ опытомъ можно убѣдиться, что вода является продуктомъ горѣнія водорода.

Если надъ пламенемъ горящаго водорода подержать большой сухой стаканъ, то онъ быстро покрывается росой, которая имѣетъ точно такой же видъ, какъ водяной палецъ на холодномъ оконномъ стеклѣ и ничѣмъ отъ него не отличается.

Когда хотятъ образовавшуюся воду собрать въ большихъ количествахъ, то для этого нужны особенныя приспособленія.

На рис. 34 представлена горѣлка (ср. стр. 100), въ которой водородъ можно сжигать, благодаря притоку чистаго кислорода. Въ виду того, что при этомъ выделяется большія количества тепла, горѣлка вставляется въ широкую стеклянную колбу, охлаждаемую окружающею водой. Если привести въ дѣйствіе этотъ аппаратъ, то скоро собирается нѣсколько куб. сант. бесцвѣтной жидкости, которая по всѣмъ своимъ свойствамъ оказывается чистой водой.

Горѣніе водорода на счетъ кислородныхъ соединеній. Для образованія воды водороду не требуется непосредственно доставлять кислородъ, какъ таковой; для этого

можно также пользоваться кислородными соединеніями или окислами. Если водородъ пропускать черезъ окисъ ртути, помещенную въ трубку съ расширеніемъ (рис. 35), то при обыкновенной температурѣ, конечно, не происходитъ замѣтнаго дѣйствія; но стоитъ только окисъ ртути нѣсколько нагрѣть, какъ замѣчается появленіе металлической ртути и на болѣе холодныхъ частяхъ трубки осаждается вода, сперва въ видѣ тумана, затѣмъ въ видѣ капель.

Совершенно одинаковыя явленія наблюдаются, если, вмѣсто окиси ртути, пользоваться окисями другихъ металловъ. Изъ окиси свинца,

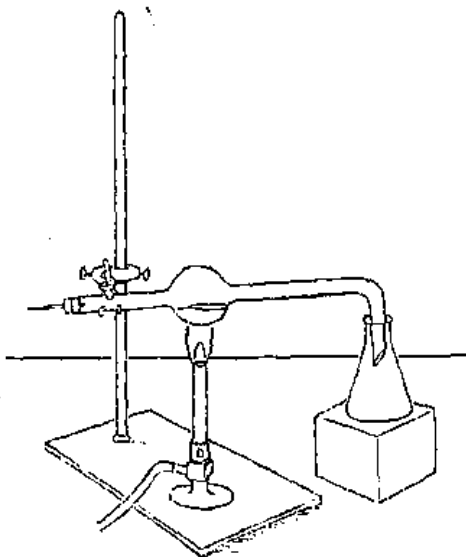


Рис. 35.

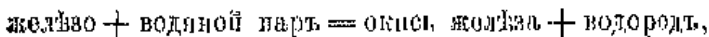
добываемой подъ названіемъ свинцоваго глета въ большихъ количе-

ствахъ путемъ нагрѣванія металлическаго свинца на воздухѣ, причемъ онъ соединяется съ кислородомъ воздуха, при нагрѣваніи въ трубѣ водорода получается металлическій свинецъ и вода; изъ окиси мѣди, образующейся при накаливаніи мѣди на воздухѣ, въ трубѣ водорода получается красная металлическая мѣдь и вода. Поэтому водородомъ можно пользоваться для полученія металловъ изъ окисей. Въ широкихъ размѣрахъ этотъ способъ не находятъ примѣненія, потому что имѣются болѣе дешевыя средства для этой цѣли, но при научныхъ работахъ не рѣдко пользуются такими процессами.

Противоположные (обратимые) процессы. Описанные сейчасъ процессы совершаются по схемѣ, подобной вытѣсненію водорода изъ воды желѣзомъ, только что они обратно представляютъ вытѣсненіе водородомъ металла изъ его окиси (стр. 80).

Поэтому интересно спросить, не можетъ ли также водородъ вытѣснить желѣзо изъ окиси желѣза? Если предположить опять повторить съ такимъ измѣненіемъ, т. е. взять окисъ желѣза, нѣтъ ли окиси ртути, то, дѣйствительно, наблюдаются совершенно сходныя явленія. Опять появляется вода и окисъ желѣза переходитъ въ желѣзо. Правда, оно имѣетъ не такой видъ, какъ обыкновенное желѣзо, но представляетъ собой черный порошокъ; однако, это объясняется тѣмъ, что точка плавленія желѣза лежитъ гораздо выше той температуры, которую можно получить въ нашемъ шарикѣ; поэтому частички желѣза не могутъ связаться въ сплошную массу. Но если по охлажденіи вынуть содержимое шарика и растереть какимъ-нибудь гладкимъ, твердымъ предметомъ, то сейчасъ же замѣчается металлическій блескъ и сѣрый цвѣтъ желѣза.

Слѣдовательно, взаимодействие между желѣзомъ и водянымъ паромъ можно направить въ обратную сторону и, если мы пишемъ химическое уравненіе въ видѣ:



то его можно читать въ *двухъ* направленіяхъ, причемъ вѣсь стоящій съ лѣвой стороны вещества могутъ перейти въ правую, такъ и обратно. Дѣйствительно, болѣе точныя изслѣдованія показали, что оба эти противоположные процессы могутъ совершаться при одной и той же температурѣ.

Химическія „силы“. Такой фактъ находится въ противорѣчій съ представленіемъ о „вытѣсненіи“, указанномъ на стр. 83.

Въ смыслѣ этой теоріи на основаніи опыта, описаннаго на стр. 81, сила между желѣзомъ и кислородомъ должна бы быть больше, чѣмъ соответствующая сила между водородомъ и кислородомъ, потому что желѣзо разлагаетъ воду; а на основаніи опыта (стр. 96), наоборотъ, сила между водородомъ и кислородомъ оказывается больше, чѣмъ между желѣзомъ и кислородомъ, потому что водородъ разлагаетъ окисъ желѣза.

Такъ, какъ невозможно, чтобы оба положенія были одновременно справедливы, то отсюда слѣдуетъ, что теорія, которая приводитъ къ этимъ положеніямъ, должна быть ошибочной.

Вліяніе массы. На самомъ дѣлѣ изслѣдованіе этого и подобныхъ случаевъ показало, что для результата химическаго процесса имѣеть рѣшающее значеніе не только природа дѣйствующихъ веществъ и, пожалуй, температура, но также еще *отношеніе наличныхъ веществъ къ данному пространству или концентрація веществъ*. Въ настоящемъ случаѣ водяной паръ дѣйствуетъ на желѣзо до тѣхъ поръ, пока нѣкоторое количество его не перейдетъ въ водородъ и не наступитъ определенное отношеніе между водородомъ и водянымъ паромъ. Обратно, окись желѣза разлагается водородомъ до тѣхъ поръ, пока между оставшимся водородомъ и вновь образовавшимся водянымъ паромъ не установится определенное отношеніе, *которое равно отношенію, полученному на обратномъ пути*.

Смѣсь водорода и водяного пара, отвѣчающая этому отношенію, въ дальнѣйшемъ не дѣйствуетъ ни на желѣзо, ни на окись желѣза. Впрочемъ, отношеніе зависитъ еще отъ температуры.

Итакъ два, видимо, противоположныхъ процесса (стр. 81 и 96) протекаютъ слѣдующимъ образомъ. Когда желѣзо нагревается въ струѣ водяного пара, то часть послѣдняго разлагается и образуется соответствующее количество окиси желѣза. При охлажденіи въ пневматической ваннѣ, газовая смѣсь теряетъ содержащуюся въ ней воду, такъ какъ вода осѣдаетъ въ видѣ жидкости, и собирается только водородъ. Такъ дѣло обстоитъ въ опытѣ, указанномъ на стр. 81.

Съ другой стороны, когда пропускается водородъ надъ окисью желѣза, то часть его соединяется съ кислородомъ окиси въ воду; другая часть остается неизмѣнной. При прохожденіи смѣси черезъ болѣе холодную часть шарикової трубы, осаждаются вода въ жидкомъ видѣ и становится замѣтной; остальной водородъ выходитъ незамѣтно. Такимъ путемъ получается представленіе, какъ будто въ обоихъ случаяхъ происходитъ совершенно противоположныя реакціи.

Химическое равновѣсіе. Состояніе, при которомъ два противоположныхъ процесса взаимно ограничиваютъ другъ друга, называютъ *химическимъ равновѣсіемъ*. Между тѣмъ какъ въ прежнее время держались того мнѣнія, что такое равновѣсіе наступаетъ только въ исключительныхъ случаяхъ, въ настоящее время имѣется основаніе допустить, что всѣ химическіе процессы приводятъ къ равновѣсію. Только соответствующія равновѣсію концентраціи нѣкоторыхъ изъ участвующихъ веществъ при очень многихъ химическихъ равновѣсіяхъ оказываются столь малыми, что ускользаютъ отъ обычныхъ способовъ испытаній. Въ такихъ случаяхъ получается впечатлѣніе, какъ будто бы процессы происходятъ только въ одномъ смыслѣ.

Въ томъ положеніи, что химическое равновѣсіе при данной температурѣ определяется *концентраціей* участвующихъ веществъ, открывається продолжительное историческое развитіе. Дѣло въ томъ, что хотя уже сто лѣтъ тому назадъ были извѣстны факты, что количественныя отношенія участвующихъ веществъ оказываютъ сильное вліяніе на химическое равновѣсіе, однако, прошло очень много времени, пока не найдена была истинная формулировка для существующаго здѣсь закона. На основаніи употребительнаго выраженія—вліяніе массы—можно

поэтому заключить, что масса или количество участвующих веществ имѣеть рѣшающее значеніе; однако, это не такъ.

Мы представляемъ себѣ, что между только-что разсмотрѣнными веществами, желѣзомъ, окисью желѣза, водородомъ и водянымъ паромъ, при извѣстныхъ условіяхъ установилось равновѣсіе. Помѣстимъ теперь въ сосудѣ, въ которомъ находятся названныя вещества, перегородку, такъ чтобы часть смѣшанныхъ газовъ была изолирована отъ соприкосновенія съ твердыми веществами; благодаря этому, не произойдетъ никакого измѣненія въ равновѣсіи. Потому что массы газовъ находятся въ равновѣсіи между собой и съ твердыми тѣлами, и равновѣсіе въ равномерно наполненномъ пространствѣ существуетъ во всякой точкѣ, слѣдовательно, не можетъ зависѣть отъ величины наполненнаго такимъ образомъ пространства. Но, благодаря воображаемому отдѣленію, измѣнилось *абсолютное* количество газа, находящагося въ равновѣсіи съ твердыми веществами; абсолютныя количества не могутъ, слѣдовательно, служить основаніемъ для равновѣсія.

Благодаря перегородкѣ, имѣющіеся у насъ газы отдѣлены въ *одинаковомъ отношеніи*, потому что они были распределены по всемъ объемамъ равномерно; въ противномъ случаѣ не было бы и равновѣсія. Слѣдовательно, равновѣсіе опредѣляется *относительнымъ количествомъ* или количественнымъ отношеніемъ газовъ.

Самое простое и самое рациональное выраженіе для количественнаго отношенія получается тогда, когда оно представлено цѣвъ видѣ случайныхъ абсолютныхъ количествъ, но въ видѣ количествъ, заключающихся въ *единицу объема* или въ видѣ *концентрацій* данныхъ газовъ или паровъ. Это — то самое выраженіе, которое мы выбрали съ самаго начала; на этомъ примѣрѣ опять видно, какое важное значеніе имѣеть соответствующій выборъ величинъ, при помощи которыхъ мы выражаемъ законы природы. Въ самомъ дѣлѣ, развитіе ученія о химическомъ равновѣсіи, оказалось, зависѣть отъ того, что, послѣ различныхъ неудачныхъ попытокъ найти подходящее выраженіе, была введена въ качествѣ величина, служащей мѣрикомъ, концентрація (прежде называли ее *дѣйствующимъ количествомъ* или *дѣйствующей массой*).

Вліяніе твердыхъ веществъ на химическое равновѣсіе. Но затѣмъ положеніе заключаетъ въ себѣ особый законъ, по которому *твердые вещества своимъ количествомъ не оказываютъ никакого вліянія на химическое равновѣсіе*. Дѣло въ томъ, что концентрація твердыхъ веществъ, т. е. отношеніе ихъ количества къ объему, весьма мало измѣняется; какъ давленіе, такъ и температура измѣняютъ этотъ объемъ лишь въ такой незначительной степени, что это совсѣмъ не принимается въ расчетъ для существующихъ отношеній.

Соответственно этому для равновѣсія между желѣзомъ, водянымъ паромъ, водородомъ и окисью желѣза также совершенно безразлично, какое количество имѣется палицо обонхъ твердыхъ веществъ, желѣза и окиси желѣза, и въ какомъ отношеніи они находятся.

На первый взглядъ этотъ законъ представляетъ ничто странное, и въ самомъ дѣлѣ, даже въ прѣжнее время иногда онъ возбуждалъ сомнѣніе. Между тѣмъ въ необходимости такого закона

можно убедиться путем совершенно тех же разсуждений, которыя мы только-что припели относительно газообразной части: разъ только установилось равновѣе, оно не можетъ измѣниться, если какая-нибудь часть системы, находящейся въ равновѣеи, пространственно отдѣляется отъ другой.

Между прочимъ, болѣе простые случаи того же самого закона намъ встрѣчались и ранѣе. Равновѣеи между водой и льдомъ, вообще между какимъ-нибудь твердымъ веществомъ и тѣмъ же веществомъ, расплавленнымъ при температурѣ плавленія, оказывается, также независимъ отъ количества, въ которомъ обѣ формы имѣются одновременно. То же самое прилжимо въ случаѣ равновѣеи между жидкостью и ея паромъ, а равно въ нѣсколько болѣе сложномъ случаѣ равновѣеи между растворомъ и твердымъ веществомъ, которымъ растворъ насыщенъ.

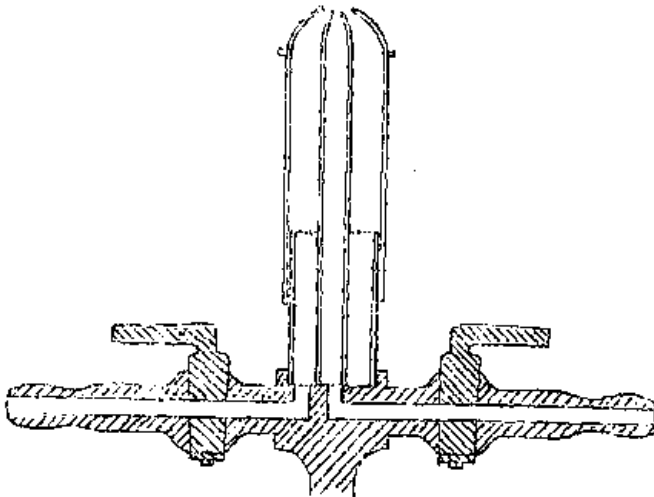


Рис. 36.

Для всѣхъ этихъ отдѣльныхъ законовъ можно установить общее выраженіе: для равновѣеи между различными частями одной и той же системы имѣютъ значеніе не абсолютныя количества этихъ частей, но лишь концентрации внутри каждой отдѣльной части.

Пламя кислорода и водорода. Большое количество тепла, освобождающагося при горѣнн водорода, обуславливаетъ высокую температуру водороднаго пламени. При горѣнн въ воздухѣ температура не такъ высока, потому что теплота распределяется на примѣси воздуха (стр. 66). Когда водородъ сжигается въ чистомъ кислородѣ, получается болѣе высокая температура.

Сжиганіе удобно производить въ Даніелевскомъ кранѣ (рис. 36). Онъ состоитъ изъ двухъ вставленныхъ одна въ другую трубокъ, отверстія которыхъ расположены одно позади другого. Соответствующія отверстія съ кранами даютъ возможность пропускать водородъ въ кольцеобразное пространство, а кислородъ во внутреннюю трубку. Если сна-

чала пустить только токъ водорода, то онъ сгораетъ на счетъ окружающаго воздуха обычнымъ блѣдно-синимъ пламенемъ. Внесенная въ пламя платиновая проволока накаливается до бѣлаго каленія: значить, и это пламя достаточно горячо, однако, проволока не плавится. Если теперь открыть кислородный кранъ, то пламя становится меньше и свѣтлѣе и при этомъ можно слышать свистящій шумъ. Если теперь внести платиновую проволоку, то она моментально сплавляется, разбрасывая искры. Часовая пружина накаливается добѣла и сгораетъ съ ослѣпительной игрой искръ. Кварцъ, полевой шпатъ и подобныя огнеупорныя минералы сплавляются въ стекловидныя массы.

Температура этого пламени, которую можно считать въ 2000° , столь высока, что лишь немногя твердыхъ веществъ можетъ выдерживать ее, не плавясь. Въ числу ихъ принадлежатъ негашеная известь. Если кусочекъ извести помѣстить въ пламени, то она накаливается до бѣлаго каленія и испускаетъ ослѣпительно яркій свѣтъ. Только послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго нагрѣванія та часть извести, на которую попадаю пламя, обнаруживаетъ слѣды поверхностнаго плавленія (спеканіе).

Поэтому кислородо-водороднымъ пламенемъ пользуются, съ одной стороны, для плавленія трудноплавныхъ веществъ, съ другой—для получения яркаго свѣта. Такъ, оно применяется для плавленія платины; освѣщеніе раскаленною известью употребляется главнымъ образомъ для проекціонныхъ цѣлей съ волшебнымъ фонаремъ. Для послѣдней цѣли съ удобствомъ могутъ применяться газы, сжатые до сотенъ атмосферъ въ стальныхъ цилиндрахъ, которые съ нѣкотораго времени въ такомъ видѣ пускаются въ продажу (рис. 37).

Гремучій газъ. Даниеловскій кранъ устроенъ такимъ образомъ, что оба газа могутъ смѣшиваться лишь непосредственно передъ самымъ горѣніемъ. Если попробовать, предварительно смѣшавши кислородъ и водородъ, зажечь ихъ изъ простой трубки, то оказывается, что вся масса смѣшанныхъ газовъ моментально цѣлкомъ воспламеняется и, соединившись, даетъ сильный трескъ и обыкновенно разрываетъ сосуды. Этотъ взрывъ весьма силенъ и при нѣскольکو большемъ количествѣ газовъ опасенъ. Поэтому слѣдуетъ избѣгать воспламененія смѣси водорода и кислорода безъ соответствующихъ предосторожностей. Такія смѣси, называемыя гремучимъ газомъ, образуются постоянно, когда приводить въ дѣйствіе свѣжезаряженный водородный аппаратъ, который отчасти бываетъ наполненъ воздухомъ. Если собрать первыя порціи выдѣляющагося газа въ небольшую сткляночку и содержимое ея привести въ соприкосновеніе съ пламенемъ, то норыя пробы относятся, какъ воздухъ, и не обнаруживаютъ никакихъ особенныхъ явленій. Очень скоро получается газъ, воспламеняющійся съ свистящимъ шумомъ,



Рис. 37.

притомъ пламя просачивается въ стклянку. Эти явленія сначала усиливается и затѣмъ опять ослабѣваютъ и, въ концѣ-концовъ, когда почти весь воздухъ вытнанъ изъ аппарата, газъ сгораетъ спокойно, какъ это бываетъ съ чистыми водородомъ.

Въ виду опасности взрыва гремучаго газа, никогда не слѣдуетъ забывать попробовать указаннымъ образомъ, не взрываетъ ли водородъ, взятый изъ водороднаго аппарата какъ газометра, если они оставались въ покоѣ въ теченіе болѣе или менѣе продолжительнаго времени. Въ случаѣ, если это такъ, нужно оставить газъ выдѣляться некоторое время изъ аппарата, пока проба съ зажиганіемъ въ маленькой сткляночкѣ не обнаружитъ чистоту газа. Содержимое газометра безусловно слѣдуетъ выбросить, разъ только оно приобрѣло взрывчатныя свойства.

Очень легко обнаруживается характерное свойство гремучаго газа, если его приготовить изъ двухъ объемовъ водорода и одного объема кислорода и пропускать въ мыльную воду, такъ чтобы образовалась пѣна изъ пузырьковъ, наполненныхъ гремучимъ газомъ. Если эту пѣну зашпачи (удалить остальную часть гремучаго газа), то она воспламеняется съ трескомъ, напоминающимъ ружейный выстрѣлъ.

Дальнѣйшее о горѣніи гремучаго газа. Въ то время, какъ при повышенной температурѣ соединеніе кислорода и водорода происходитъ весьма бурно, при обыкновенной температурѣ оба газа могутъ оставаться въ соприкосновеніи весьма долгое время, не обнаруживая химическаго взаимодействія.

Это отношеніе измѣняется, если въ гремучій газъ внести некоторое количество металлы. Самымъ дѣятельнымъ—въ этомъ отношеніи оказывается платина (стр. 59). Если чистую платиновую пластинку внести въ трубку, въ которой надъ водой замкнутъ гремучій газъ, то объемъ газа быстро уменьшается и иногда отъ теплоты соединенія платина нагревается настолько, что раскаливается и взрываетъ гремучій газъ.

Такъ какъ платина въ качествѣ твердаго тѣла можетъ дѣйствовать только на своей поверхности, то ея дѣйствіе позрастаетъ по мѣрѣ увеличенія поверхности. При химическихъ реакціяхъ можно получать платину въ мелкодробленномъ губчатомъ состояніи. Такая губчатая платина въ гремучемъ газѣ накаливается очень быстро и производитъ взрывъ.

Для ослабленія процесса порошокъ губчатой платины смѣшиваютъ съ глиной и изъ смѣси дѣлаютъ шарикъ. Благодаря этому, увеличивается масса, на которую дѣйствуетъ получаемая теплота, и температура держится ниже; поэтому такіе шарикъ довольно быстро производятъ образованіе воды изъ гремучаго газа, не воспламеняя его. Рис. 33 представляетъ аппаратъ, въ которомъ можно хорошо показать это явленіе.

Подобно платинѣ дѣйствуютъ многіе другіе металлы, но большинство при нѣсколько повышенной температурѣ.

Платина, равно какъ и другіе металлы, не испытываетъ никакого измѣненія при этомъ дѣйствіи. Данное малое количество платины можетъ превратить въ воду даже неограниченныя количества гремучаго газа; слѣдовательно, дѣйствіе платины происходитъ не такъ, какъ хи-

мическое соединеніе въ определенныхъ оттопленіяхъ, и не зависитъ отъ отношенія между греющимъ газомъ и платиной.

Процессы подобнаго рода встречаются въ химіи очень часто. Известны не только другія газовыя смѣси, въ которыхъ подъ влияніемъ платины и другихъ металловъ возбуждаются химическіе процессы, но и жидкія и газообразныя вещества могутъ вызывать такіа дѣйствія въ жидкостяхъ и газахъ; благодаря этимъ веществамъ, быстро протекають химическіе процессы, которые безъ нихъ или совсемъ, или замѣтнымъ образомъ не происходятъ и въ которыхъ дѣйствующія вещества вводятъ въ реакцію неограниченныя количества другихъ веществъ.

Катализъ. Для краткаго обозначенія этихъ важныхъ явленій дѣйствія такого рода мы будемъ называть *каталитическими*. Вещество, дѣйствующее своимъ присутствіемъ, но не поступающее въ продукты реакціи, называется *каталитическимъ веществомъ* или *катализаторомъ*. Самый процессъ носитъ названіе *катализа*.

Для пониманія этихъ явленій вспомнимъ, приведенное на стр. 63 разсужденіе, по которому очень многія вещества могутъ находиться во взаимномъ соприкосновеніи; между ними могли бы происходить химическіе процессы, однако, таковыхъ обнаружить не удастся. Тогда было указано, что самое разумное пониманіе этихъ фактовъ было бы такое, что во всѣхъ такихъ случаяхъ фактически возможны химическіе процессы дѣйствительно происходятъ, но лишь въ столь незначительномъ размѣрѣ или съ такою медленностію, что ихъ не удастся обнаружить въ теченіе даннаго промежутка времени.

Что такое возрѣніе прекрасно согласуется съ общими экспериментальными наблюденіями, вытекаетъ изъ слѣдующаго. Путемъ измѣреній теченія многихъ химическихъ процессовъ во времени установлено приблизительное правило, по которому скорость химическихъ процессовъ въ среднемъ удваивается при повышеніи температуры на каждыя 10° . Значитъ, если процессъ при известной температурѣ доходить до известнаго пункта, скажемъ, въ четверть часа, то при температурѣ на 10° выше для этого требуется лишь $7\frac{1}{2}$ минутъ и при температурѣ на 10° выше 30 минутъ. Если же температура понижается на 100° , то для этого требуется время, въ $2^{10}=1024$ раза болѣе продолжительное и, если спускаемся еще далѣе на 50° ниже, слѣдовательно, всего на умѣренную величину 150° , то только въ одинъ годъ процессъ подвинулся бы на столько, на сколько при болѣе высокой температурѣ въ четверть часа.

Такимъ образомъ, если мы признаемъ, что въ названныхъ случаяхъ возможны химическіе процессы дѣйствительно происходятъ, по

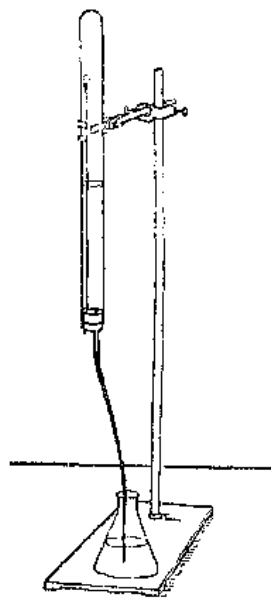


Рис. 38.

что обнаружить их не удастся лишь благодаря их крайне незначительной скорости, это очень хорошо согласуется с общими эмпирическими наблюдениями. Такъ, высота какой-нибудь горы или очертанія берега также представляются намъ чѣмъ-то опредѣленнымъ и неизмѣннымъ, хотя мы знаемъ, что всякая гора, благодаря постепенному осипанію матеріала, изъ котораго она состоитъ, непрерывно понижается, и что каждый берегъ, благодаря работѣ волнъ, измѣняетъ свой видъ.

Положительными катализаторами мы называемъ такіа вещества, въ присутствіи которыхъ ускоряется медленно протекающая реакція. Такъ какъ здѣсь дѣло идетъ лишь объ измѣненіи скорости теченія процессовъ, которые и безъ того совершаются, то дѣйствія катализатора теряютъ значительную долю той неожиданности, которая на первый взглядъ, кажется, свойственна имъ ³⁾.

Чтобы составить себѣ наглядное представленіе относительно способности дѣйствія катализатора, вообразимъ себѣ систему зубчатыхъ колесъ, въ которой оси движутся съ большимъ треніемъ, благодаря, скажемъ, загустѣвшему маслу, и которая вращается поэтому лишь очень медленно. Если на оси внести нѣсколько свѣжаго масла, то сейчасъ же ходъ ихъ значительно ускорится, хотя иμβюцессея въ распорядкѣ напряженіе пружины (оно соответствуетъ работѣ, которая опредѣляется химической реакціей) совершенно не измѣнилось отъ прибавленія масла. Дѣйствіи катализатора можно сравнить съ дѣйствіемъ масла и въ томъ отношеніи, что масло при своемъ дѣйствіи не расходуется.

Векорѣ мы будемъ имѣть случаи разсмотрѣть дальнѣйшія особенности каталитическихъ процессовъ.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

В о д а.

Общая свѣдѣнія. Продуктъ взаимодействія между кислородомъ и водородомъ или соединеніе этихъ двухъ элементовъ по всѣмъ изслѣдованіямъ оказался тождественнымъ съ водою, которую мы встрѣчаемъ въ природѣ чрезвычайно широко распространенной. На основаніи закона о тождествѣ свойствъ у вѣхъ пробъ извѣстнаго вещества, можно приступить къ научному изслѣдованію воды, встрѣчающейся въ готовомъ видѣ въ природѣ, не нуждаясь для этой цѣли въ предварительномъ приготовленіи изъ двухъ ея элементовъ.

Вода представляетъ собой одно изъ самыхъ распространенныхъ веществъ въ природѣ. Не только $\frac{2}{5}$ земной поверхности покрыты водою, но и наша атмосфера содержитъ громадные количества воды въ газообразномъ состояніи, и твердая вода принимаетъ весьма существенное

³⁾ Кроме положительныхъ катализаторовъ или ускорителей, бываютъ также отрицательные или замедлители.

участіе въ стрессин земной коры въ полярныхъ странахъ и на вершинахъ горъ. Къ этому прибавляется еще и то, что даже твердая часть земной поверхности повсюду пропитана водой; для построения растительныхъ и животныхъ организмовъ вода оказывается необходимой, и гдѣ можно видѣть органическую жизнь, тамъ есть и вода.

Полученіе чистой воды. Вода, встрѣчающаяся въ природѣ, никогда не бываетъ вполнѣ чистой, потому что она постоянно приходитъ въ соприкосновеніе съ другими веществами и отчасти ихъ растворяетъ. Приготовленіе „абсолютно“ чистой воды оказывается невозможнымъ потому именно, что нельзя обойтись безъ какихъ бы то ни было сосудовъ, изъ которыхъ она всегда можетъ что-нибудь извлекать, тогда какъ не слишкомъ трудно приготовить воду, которая въ большинству испытаній относится, какъ чистая.

Для полученія такой воды самое употребительное средство состоитъ въ предварительномъ превращеніи ея въ паръ. Примѣси, заключающіяся въ натуральной водѣ, большей частью замѣтно не улетучиваются при температурѣ кипящей воды 100° , поэтому они остаются при ея испареніи. Некоторые, иногда присутствующія загрязненія (именно аммиакъ и угольная кислота), наоборотъ, легче улетучиваются, чѣмъ сама вода; поэтому они почти сплошь переходятъ съ первыми порціями пара.

Отсюда вытекаетъ способъ, которымъ можно воспользоваться. Въ подходящемъ сосудѣ кипятятъ воду и пары охлаждаются такимъ образомъ, чтобы сгущающуюся воду можно было собирать отдѣльно. Если при наличии летучихъ примѣсей отбросить первую порцію, тогда получается вода, которая для большинства случаевъ примѣненія можетъ считаться чистой.

Этотъ процессъ называютъ *дистилляціей* (перегонкой). Имъ пользуются не только для полученія чистой воды, но и примѣняютъ еще для многихъ другихъ приготовленийъ, такъ что аппаратъ, въ прежнее время, главнымъ образомъ, употребившійся для этой цѣли, т.-е. реторты, служилъ символомъ химіи.

Устройство дистилляціоннаго аппарата зависитъ отъ specialнаго назначенія, а именно отъ количества дистиллируемой жидкости. Въ лабораторіи пользуются для малыхъ количествъ ретортами и колбами.

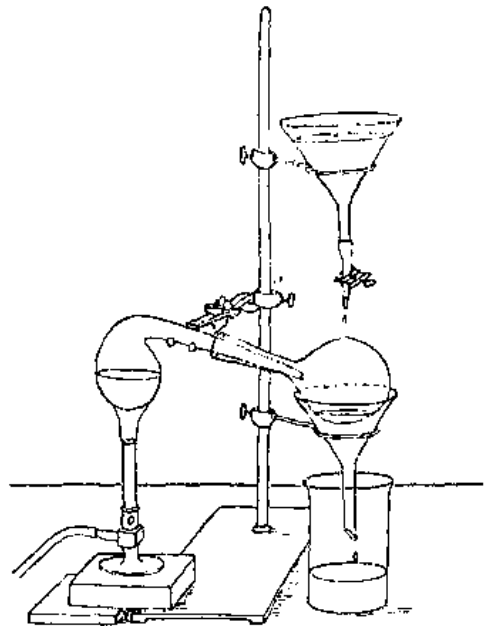


Рис. 39.

Первые представляют собой сосуды с вытянутым и изогнутым внизу горлом. Обычно их делают из стекла, впрочем, для специальных целей применяются также реторты из другого материала. Пары через горло проводят в подставленную колбу, приемник, где они сгущаются. Так как приемник сильно нагревается от теплоты паров, то необходимо позаботиться относительно его охлаждения. Рис. 39 показывает простое приспособление такого рода.

Чаше, именно в тех случаях, где допускается употребление пробки и где приходится измерять температуру паров, для дистилляции служат колбы с боковой трубкой (рис. 40). Сгущение паров происходит в холодильнике. Обыкновенно он имеет вид двух вставленных друг в друга трубок. Внутренняя служит для собира-

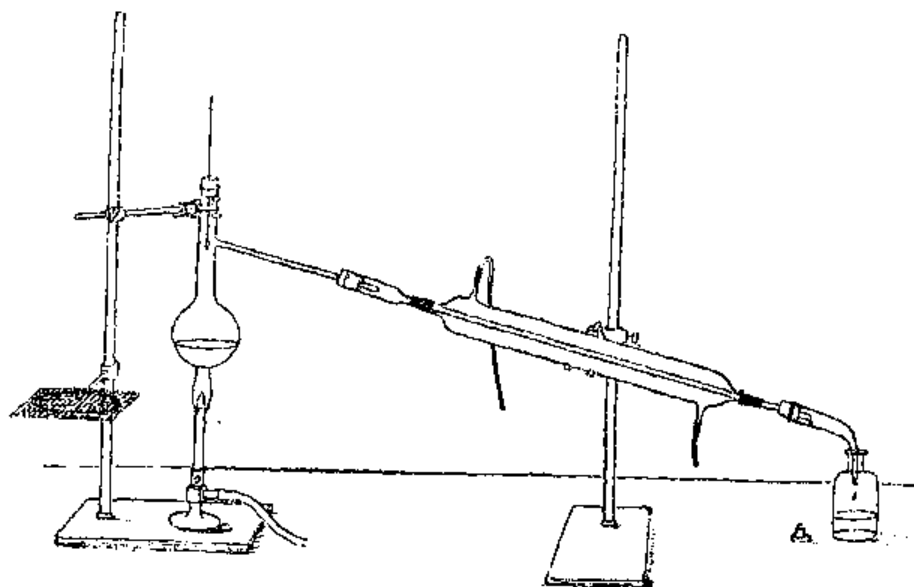


Рис. 40.

ния паров, а в пространство между двумя трубками пропускают воду, которая поглощает теплоту паров. Для наилучшей утилизации воды ее заставляют входить снизу и двигаться вверх, обратное направлению пара. Благодаря этому, в верхней части концов холодильника вода может выходить нагретой почти до кипения, между тем как внизу дистиллят совершенно охлаждается. Применимый здесь принцип противотока, допускающий возможно экономное использование действующих веществ, находит в химических аппаратах чрезвычайно широкое применение и встретится нами еще неоднократно.

Такого рода аппараты хватает на несколько литров жидкости. Если требуются еще большие количества, как для получения дистиллированной воды для целей большой лаборатории, то дистилляционные сосуды или „кубы“ изготовляются из металла, большей частью из

меди. Холодильник имеет форму спирально изогнутой трубки, сделанной из чистого олова, потому что этот металл почти совершенно не подвергается действию воды. Спираль помещается в сосуде больших размеров, через который заставляют протекать воду, снизу вверх. Вытекающая сверху горячая вода рационально употребляется для питания рыбы, ее можно обратно получить часть теплоты. Рис. 41 дает наглядное представление о таком аппарате.

Для того, чтобы наглядно показать действие дистилляции, воду слегка подкрасивают чернилами и дистиллируют из аппарата, как на рис. 39 и 40. При этом в погонь получается бесцветная и лишённая вкуса вода.

Свойства. Цветъ. При обыкновенной температуре вода представляет прозрачную бесцветную жидкость; между тем, отсутствие цвета

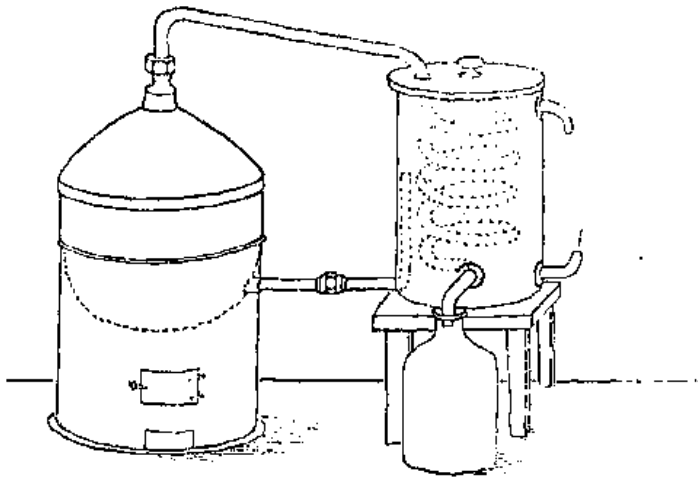


Рис. 41.

лишь кажущееся; высокие слои воды обнаруживают ясно выраженное красное синее окрашивание, свойственное чистой воде, и не обусловленное, как можно было бы думать, примесями. Синее окрашивание зависит от того, что вода поглощает желтые и красные лучи, т. е. превращает их в теплоту, а если отнять у белого света эти лучи, остается дополнительный синий цветъ. Это синее окрашивание наблюдается в озерахъ и моряхъ, которые содержат очень чистую воду; въ большинстве случаевъ у воды, истыкающейся въ естественныхъ условияхъ, оно маскируется, благодаря окрашеннымъ примесямъ.

Плотность. Плотности воды, какъ уже упомянуто, принимается за единицу, причемъ объемной единицы, 1 куб. сант., присвоено значение единицы массы 1 гр. Между темъ это число имеетъ значение только для одной определенной температуры, а именно 4°, потому что вода, подобно другимъ веществамъ, изменяетъ свою плотность вмѣстѣ съ температурой.

Это изменение у воды происходит существенно иначе, нежели у другихъ веществъ. Плотность воды, при плавлеши отъ 0°, не уменьшается, какъ это бываетъ обычно, но увеличивается. При 4° вода достигаетъ своей наибольшей плотности, и это обстоятельство является причиной, почему эта температура выбрана за единицу при опредѣленіи плотности. Начиная отъ 4°, плотность воды, какъ у всѣхъ другихъ веществъ, съ повышеиіемъ температуры уменьшается и при 100° приблизительно на $\frac{1}{24}$ меньше, чѣмъ при 0°. Обратное отношеніе замѣчается у протажности или удѣльнаго объема; при 4° протяженность имѣетъ наименьшее свое значеніе и при всѣхъ другихъ температурахъ оказывается больше.

Слѣдующая таблица даетъ представленіе объ отношеніи между температурой и плотностью, соответственно, протяженностью воды:

	<i>d</i>	<i>v</i>
0°	0,999874	1,000127
4	1,000000	1,000000
10	0,999736	1,000265
20	0,998252	1,001751
30	0,995705	1,004314
40	0,99233	1,00773
50	0,98813	1,01201
60	0,98331	1,01697
70	0,97790	1,02260
80	0,97191	1,02890
90	0,96550	1,03571
100	0,95863	1,04315

То же самое отношеніе можно представить также съ помощью

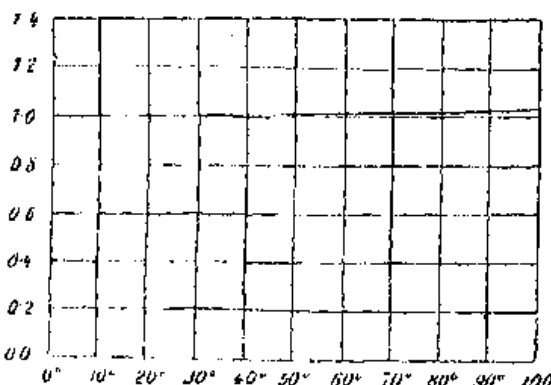


Рис. 42.

описаннаго на стр. 72 геометрическаго приема, если температуры приять за ординаты, а удѣльные объемы за абсциссы. Тогда получается рис. 42, который даетъ представленіе о зависимости объема отъ температуры.

Уменьшеніе протяженности между 0° и 4° столь незначительно, что на чертежѣ его нельзя изобразить. Оно обусловливо бы пониженіе кривой лишь на $\frac{1}{400}$ миллим.

Чтобы выразить такое пониженіе, приходится значительно увеличивать масштаб какъ температуръ, такъ и объемовъ. Мы могли бы получить приличный чертежъ, если бы

увеличили температуры въ десять разъ, а объемы въ тысячу разъ. По отъ этого слишкомъ сильно увеличился бы нашъ чертежъ. Разсматривая кривую въ той ея части, которая намъ именно интересна, мы замѣчаемъ, что между кривою и основной линіей оказывается не заполненнымъ большое пространство. Мы можемъ отбросить его и, вмѣсто основной линіи, соответствующей нулевому объему, выбрать другую, лежащую около самой кривой. Въ качествѣ таковой представляется линія, соответствующая объему 1,0000. На ней наносимъ температуры въ десятикратномъ масштабѣ, а перпендикулярно къ ней откладываемъ не самыя объемы, но ихъ разности относительно величины 1,0000.

Такимъ образомъ получается рис. 43. Для болѣе легкаго отсчета все поле раздѣлено прямоугольной сѣткою. Цифры сбоку позволяютъ затѣмъ отсчитывать легко для каждой температуры соответствующую протяженности и обратно. Чертежъ передается лишь до 10° .

Законъ непрерывности. Въ таблицѣ, приведенной на стр. 108, указаны лишь для опредѣленныхъ температуръ соответствующія плот-

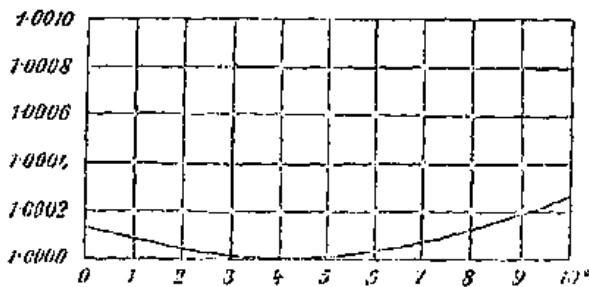


Рис. 43.

ности и объемы; является вопросъ, какъ узнать промежуточные значенія, для которыхъ не имѣется никакихъ данныхъ? Для этого пользуются общимъ закономъ, приложеніе котораго для насъ стваъ обычно, что онъ кажется намъ „понятнымъ самъ по себѣ“, хотя, подобно всѣмъ другимъ законамъ природы, онъ является результатомъ многократныхъ опытовъ.

Искомый законъ называютъ закономъ *непрерывности*. Онъ говоритъ слѣдующее. Если двѣ величины одновременно измѣняются въ зависимости одна отъ другой, такъ, что при извѣстномъ значеніи одной всегда имѣется также опредѣленное значеніе другой, то *одновременныя измѣненія остаются всегда пропорціональными*. Слѣдовательно, если заставимъ одну величину непрерывно увеличиваться, то увеличивается и другая непрерывно, и пусть одно измѣненіе постоянно уменьшается, пока не сдѣлается равнымъ нулю, тогда измѣненіе другой величины также приближается къ нулю.

Отсюда слѣдуетъ: если даны двѣ не слишкомъ далеко отстоящія значенія первой величины A_1 и A_2 , которымъ отвѣчаютъ значенія B_1

и B_2 другой, тогда значения B , соответствующія значеніямъ, лежащимъ между A_1 и A_2 , лежатъ также между B_1 и B_2 .

Если значения A_1 и A_2 лежатъ довольно близко, то можно даже допустить *пропорциональность* между значениями обоихъ рядовъ. Пусть A_x значение, находящееся между A_1 и A_2 , а B_x соответствующее значение другой величины, тогда можно составить уравненіе:

$$\frac{A_1 - A_x}{A_1 - A_2} = \frac{B_1 - B_x}{B_1 - B_2}, \text{ и отсюда}$$

получается B_x :

$$B_x = B_1 - \frac{B_1 - B_2}{A_1 - A_2} (A_1 - A_x).$$

Эта формула позволяет, такимъ образомъ, вычислить промежуточные значения, которыя не были измерены, на основаніи измеренныхъ предыдущихъ и послѣдующихъ. Чѣмъ ближе лежатъ измеренныя значенія, тѣмъ точнѣе получается вычисляемое. Если формула для данного случая не достаточно точна, то ее можно замѣнить болѣе сложной формулой, которая также въ основѣ имѣетъ законъ непрерывности; впрочемъ, эрфел не мѣсто выводить ее.

Описанный сейчасъ методъ называется *интерполяціей*. Онъ не составляетъ затрудненій для читателя, обращающагося съ logarithmическими таблицами, гдѣ не указанная въ таблицахъ значенія logarithмовъ или чиселъ производятся отъ смежныхъ на основаніи такого пропорціональнаго вычисленія.

Только-что представленное разсужденіе по существу говоритъ, что методомъ можно пользоваться только для опредѣленія промежуточныхъ значеній, и не смѣлеть, пожалуй, распространять его за предѣлы измеренной области. Такой методъ, какъ *экстраполяція*, въ крайнемъ случаѣ можетъ быть применимъ въ непосредственномъ сообразіи съ послѣдней измеренной точкой и при дальнѣйшемъ распространеніи очень легко приводитъ къ ошибкамъ. Такія ошибки, сдѣланныя, благодаря зѣстрепленію, встрѣчаются въ наукѣ не рѣдко (стр. 75).

Зачѣмъ слѣдуетъ уиоминуть, что, хотя непрерывные процессы въ природѣ составляютъ правило, однако, не исключаются процессы противоположнаго характера. Но ихъ, всегда очень легко узнать, потому что при непостоянномъ измѣненіи какого-нибудь одного свойства одновременно болѣе или менѣе другихъ измѣняется непостоянно, такъ что при этомъ сказывается общее измѣненіе состоянія, котораго нельзя не замѣтить.

Графическое представленіе. Эти разсужденія получаютъ весьма наглядную форму, если взаимную зависимость величинъ представить въ видѣ линіи, какъ это указано на стр. 73. На такой линіи экспериментально возможно опредѣлять также линіи отдѣльными точками, промежуточные же части пока остаются неизвѣстными. Но законъ непрерывности даетъ намъ право соединить эти отдѣльныя точки непрерывной линіей, которая проходитъ бы черезъ всѣ найденныя точки безъ

изгибовъ и колебаній. Въ такомъ случаѣ эта линія представляетъ некоемъ отношеніе для всѣхъ промежуточныхъ значеній переѣбныхъ величинъ и замѣняетъ указанное на стр. 110 интерполирующее вычисленіе.

Графическое представленіе во многихъ случаяхъ сдѣдуетъ предпочесть вычисленію. Арифметическая интерполация, предполагающая *пропорціональныя* измѣненія двухъ величинъ, допускаетъ, что линія между взятыми точками представляется собою прямою. Это допущеніе и для кривыхъ линій тѣмъ ближе къ истинѣ, чѣмъ менше удалены другъ отъ друга выбранныя точки, въ чемъ непосредственно можно убѣдиться при взглядѣ на рис. 44. Но если точки удалены нѣсколько больше, то при помощи чертежа гораздо легче приблизить къ истинѣ ходъ кривой линіи, чѣмъ при помощи нѣсколько усложненнаго въ этомъ случаѣ вычисленія.

Это вычисленіе такихъ соотношеній можно предпринимать также и въ томъ случаѣ, если извѣстенъ общій законъ, связывающій величины. Такъ, вліяніе давленія и температуры у газовъ не легко вычислить по формулѣ $p = rT$ для каждаго отдѣльнаго случая, чѣмъ интерполировать по таблицамъ или отсчитывать по кривой, но для расширенія воды отъ теплоты неизвѣстно такой общій формулы, а потому интерполяция или кривая представляютъ единственное вспомогательное средство представленія.

Коэффициентъ расширенія.

Отношеніе между измѣненіями протяженности и температуры имеетъ названіе *коэффициента расширенія*. У газовъ онъ не зависитъ отъ температуры, такъ какъ дѣленіе температурной шкалы опредѣвлено было такимъ образомъ, что градусы приняты пропорціональными расширенію. Поэтому для каждаго градуса объема увеличивался на одну и ту же величину. У воды дѣло обстоитъ иначе. Расширеніе для каждаго градуса илижѣ 4° оказывается отрицательнымъ, т. е. съ повышеніемъ температуры объема уменьшается. Такъ продолжается до 4°; выше этого коэффициентъ расширенія становится положительнымъ. Но онъ не сохраняетъ своего численнаго значенія: отношеніе между обоими измѣненіями или увеличеніе объема на каждый градусъ постоянно возрастаетъ.

Эти особенности въ очень важной формѣ отражаются на кривой. Пока коэффициентъ расширенія остается отрицательнымъ, кривая падаетъ по направленію къ основной линіи, тогда какъ положительный коэффициентъ обуславливаетъ подытіе. Возрастаніе коэффициента съ повышеніемъ температуры обуславливаетъ изгибъ выпуклой стороной внизъ; если бы онъ уменьшался съ пониженіемъ температуры, то кривая была бы вогнутой стороной внизъ. Прямая линія была бы признакомъ коэффициента, независимаго отъ температуры.

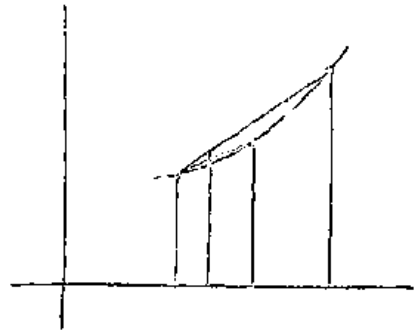


Рис. 44.

Такимъ образомъ, если измѣреніемъ опредѣлено нѣсколько соотвѣствующихъ паръ значений для какого-нибудь еще неизвѣстнаго соотношенія двухъ величинъ, то можно начертить кривую и по ея виду получить важныя разъясненія о характерѣ соотношенія.

Коэффициентъ расширенія опредѣляется бытъ равною, какъ отношеніе между увеличеніемъ удѣльнаго объема и температуры. У газовъ, гдѣ коэффициентъ не измѣняется съ температурой, это опредѣленіе не представляетъ затрудненія для практическаго измѣренія. Требуется только измѣрить для какихъ-нибудь двухъ температуръ соотвѣствующие объемы и некоемъ значеніе получается черезъ дѣленіе одной разности на другую. Онъ получается тѣмъ точнѣе, чѣмъ больше взятъ интервалъ, потому что ошибка опыта распределяется на соотвѣственно больший дѣлитель, а потому тѣмъ менѣе сказывается вліяніе ошибки.

Иначе дѣло обстоитъ съ измѣняющимися коэффициентами расширенія: въ этомъ случаѣ получаютъ различныя не только значенія для различныхъ температуръ, но въ и томъ случаѣ, когда опредѣляютъ коэффициентъ для одной и той же температуры, пользуясь различными по величинѣ интервалами.

Поэтому различаютъ средній и истинный коэффициентъ. Первый опредѣляется для известной температурной области; получаютъ его дѣленіемъ разности температуръ на соотвѣствующую разность объемовъ. Онъ выражаетъ значеніе, которое имѣлъ бы коэффициентъ расширенія, если

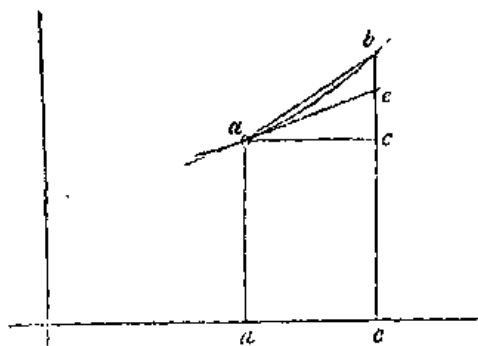


Рис. 45.

бы въ этой области расширеніе было равномернымъ.

Истинный коэффициентъ, благодаря его измѣняющемуся значенію, не можетъ быть опредѣленъ непосредственнымъ измѣреніемъ. Его можно представлять собою, какъ отношеніе безконечно малыхъ измѣненій объема и температуры; но измѣрять таконимъ нельзя. Получаютъ его при помощи одной математической операціи, называемой дифференцированиемъ, если известно соотношеніе обѣихъ величинъ въ видѣ алгебраической формулы.

Въ геометрической формѣ эти соображенія можно пояснить рис. 45. Пусть ac представляетъ измѣненіе температуры и ab измѣненіе объема, тогда cb/ac равняется среднему коэффициенту расширенія между a и c . Для того, чтобы опредѣлить истинный коэффициентъ расширенія для точки a , нужно было бы точку b безконечно близко придвинуть къ a . Тогда сѣкущая ab переходитъ въ касательную ac . Следовательно, истинный коэффициентъ расширенія для опредѣленной температуры получается, если въ соотвѣтствующей точкѣ кривой провести касательную. Опредѣляемое этой прямой отношеніе обѣихъ увеличе-

ний *сејас* даетъ числовое значеніе истиннаго коэффициента расширенія въ точкѣ *a*.

Отсюда слѣдуетъ, что коэффициентъ расширенія воды при 4° равняется нулю, потому что касательная въ самой нижней точкѣ кривой представляетъ собой горизонтальную линію и поэтому не указываетъ никакого увеличенія. Около 0° коэффициентъ расширенія не равняется нулю, но все же очень малъ. Поэтому ошибка въ плотности, соответствующая опредѣленной ошибкѣ въ температурѣ, въ этой области оказывается меньше, чѣмъ гдѣ-либо въ другомъ мѣстѣ; это замѣчаніе важно для вывода единицы массы изъ единицы объема съ помощью воды при 4°.

Число степеней свободы у жидкой воды. Кроме температуры, на объемъ воды можетъ вліять измѣненіе давленія. Впрочемъ, это второе измѣненіе оказывается еще меньше, нежели первое. При 20° коэффициентъ сжатія воды равняется 0,000046, т.-е. одинъ куб. сант. воды отъ давленія одной атмосферы уменьшаетъ свой объемъ на 0,000046 куб. с. Это число находится въ довольно сложной зависимости отъ температуры, какъ это видно изъ нижеслѣдующей таблицы:

Коэффициентъ сжатія воды

0°	$51,77 \times 10^{-6}$	60°	$41,15 \times 10^{-6}$
10	48,54	62	41,12
20	46,09	70	41,19
30	44,14	80	41,51
40	42,65	90	42,11
50	41,68	100	43,00

Вообще жидкая вода, а равно и всякая другая индивидуальная жидкость, по отношенію къ давленію, температурѣ и объему измѣняется такимъ же образомъ, какъ и газъ (стр. 71). Каждый разъ можно опредѣлить независимо только *два* изъ этихъ величинъ; тогда третья уже не свободна.

Поэтому жидкости имѣютъ такое же число степеней свободы, какъ и газы, а именно *два*.

Это положеніе тотчасъ же можно распространить на твердые тѣла. И у нихъ объемъ измѣняется отъ температуры и давленія, хотя еще въ меньшей степени, чѣмъ у жидкостей; но если эти *два* величины опредѣлены, то этимъ вполнѣ опредѣляется объемъ.

Поэтому мы можемъ выставить общее положеніе, что *каждое индивидуальное тѣло*, будетъ ли оно твердое, жидкое или газообразное, *всегда имѣетъ два степени свободы относительно своей объемной и термической измѣняемости*. Какъ вконецъ мы увидимъ, число степеней свободы уменьшается, если, вмѣсто индивидуальнаго тѣла, мы имѣемъ вещество въ нѣсколькихъ агрегатныхъ состояніяхъ.

Ледъ. При 0° вода изъ жидкаго состоянія переходитъ въ твердое и превращается въ ледъ. До тѣхъ поръ, пока рядомъ существуютъ

вода и ледъ, температура ихъ всегда 0°. При этомъ абсолютныя или относительныя количества обонхъ состояній или „фазъ“ не имѣютъ значенія. Это и является основаніемъ, почему указанная температура, которую легко получать и сохранять безъ измѣненія какое угодно продолжительное время, выбрана за основную точку въ термометріи.

Между тѣмъ она точно устанавливается только въ томъ случаѣ, когда вода чиста. Если же вода заключаетъ въ себѣ какія-нибудь растворенныя вещества, то температура, при которой растворъ находится въ равновѣсіи со льдомъ, оказывается болѣе низкой. Между тѣмъ ледъ, замерзающій изъ такого раствора, оказывается чистымъ; поэтому даже ледъ, полученный изъ обыкновенной рѣчной или морской воды, показываетъ правильную точку плавленія, и образованіе льда изъ нечистой воды представляетъ одно изъ средствъ полученія чистой воды.

Свойства льда. Ледъ представляетъ собой прозрачное вещество синеватаго цвѣта, который въ толстыхъ слояхъ, напримѣръ, въ третиныхъ ледниковъ, даетъ красную, чистую синеву. Плотность его значительно меньше плотности воды при той же температурѣ; у льда при 0° она равняется 0,91674, тогда какъ у воды—0,99987. Наоборотъ, протяженность у льда болѣе; она равняется 1,09088 сравнительно съ 1,00013 у воды, и потому 1 куб. сант. воды при замерзаніи увеличивается въ объемѣ на 0,09070 куб. сант., т.-е. приблизительно на одну одиннадцатую часть.

Въ этомъ отношеніи вода представляетъ исключеніе среди другихъ веществъ; именно при затвердѣваніи громаднаго большинства, можно сказать, всѣхъ тѣлъ, почти всегда наступаетъ уменьшеніе объема или увеличеніе плотности, а вода, какъ мы видѣли, при затвердѣваніи увеличивается въ объемѣ. Поэтому ледъ плаваетъ на водѣ, между тѣмъ какъ другія твердыя вещества тонутъ въ томъ же самомъ веществѣ, когда оно расплавлено.

Ледъ представляетъ собой вещество *кристаллическое*, т.-е. такое вещество, свойства котораго измѣняются закономерно съ направленіемъ въ кусти. Самое замѣчательное слѣдствіе этого различія, связаннаго съ направленіемъ, составляетъ видный видъ, принимаемый такимъ веществомъ, когда оно переходитъ въ твердое состояніе спокойно, не подвергаясь видному вліянію. Впрочемъ, это далеко не единственная такого рода особенность; напротивъ, въ кристаллахъ всѣ свойства, которыя вообще могутъ измѣняться съ направленіемъ, связаны съ нимъ.

Противоположность кристаллическимъ веществамъ, обладающимъ только-что указанной особенностью, составляютъ вещества *аморфныя*, въ которыхъ ничего подобнаго не наблюдается. Стекло, напримѣръ, есть вещество аморфное. Два столбика, вырѣзанные въ какомъ угодно направленіи изъ большаго куска стекла, оказываются одинаковыми во всѣхъ отношеніяхъ, если имъ придать одинаковую форму. Два столбика изъ льда, изъ которыхъ одинъ вырѣзанъ, скажемъ, параллельно, другою перпендикулярно къ поверхности естественнаго пласта, обнаруживаютъ неодинаковое отношеніе; такъ, одинъ, напримѣръ, раскалывается гораздо легче, чѣмъ другой.

Кристаллическая природа обнаруживается явше всего у такого льда, который имѣетъ возможность спокойно принять свою вѣшнюю форму. Такъ, ледъ на поверхности замерзающихъ водяныхъ массъ застываетъ сначала въ видѣ длинныхъ иголъ, расположенныхъ другъ къ другу подъ угломъ въ 60° , а снѣжные узоры на оконныхъ стеклахъ также являются выраженіемъ кристаллической природы льда.

Но спокойнѣе всего могутъ формироваться кристаллы, изъ которыхъ состоитъ снѣгъ, потому что они образуются, посяя, въ воздухѣ. Обыкновенно эти кристаллы, конечно, мелки и неясны, но при извѣстныхъ условіяхъ они становятся настолько крупными, что ихъ легко можно разсматрѣть простымъ глазомъ. Въ такомъ случаѣ они обычно являются въ видѣ плоскихъ звѣздочекъ, которые построены по шестисторонней симметріи. Рис. 46 представляетъ нѣсколько снѣжныхъ кристалликовъ.

Способность принимать кристаллическую форму свойственна твердымъ веществамъ въ самомъ широкомъ размѣрѣ, и ее можно вообще назвать характернымъ свойствомъ чистыхъ веществъ, такъ какъ они въ громадномъ большинствѣ случаевъ образуютъ кристаллы. Аморфное состояніе, напротивъ, встрѣчается исключительно у смѣсей. Кристаллическая



Рис. 46.

форма есть довольно важный признакъ твердыхъ веществъ, и позднѣе мы неоднократно найдемъ случаи коснуться этихъ отношений.

Переохлажденіе. Образованіе льда изъ воды, охлажденной до 0° , не представляетъ необходимаго явленія. Напротивъ, при нѣкоторой осторожности, вода можетъ охлаждаться на нѣсколько градусовъ ниже нуля, не переходя въ твердое состояніе. При этомъ она сохраняетъ способность расширяться съ пониженіемъ температуры.

Вода въ такомъ состояніи носитъ названіе *переохлажденной*. Она тотчасъ же застываетъ, если ее привести въ соприкосновеніе съ кусочкомъ льда, причемъ она нагрѣвается до температуры 0° . Если же ее предохранить отъ такого соприкосновенія, то можно держать ее въ жидкомъ видѣ какое угодно продолжительное время, разъ только она переохлаждена на немного градусовъ. Напротивъ, когда переохлажденіе проведено дальнѣе, то происходитъ самопроизвольное застываніе даже при отсутствіи готового льда.

Иногда состояніе переохлажденной воды сравнивалось съ неустойчивымъ равновѣсіемъ въ механикѣ; однако, такое сравненіе невярно. Тѣло, находящееся въ неустойчивомъ равновѣсіи, стремится занять но-

вое положеніе, коль скоро оно испытываетъ малѣйшее сотрясеніе; наоборотъ, переохлажденная вода можетъ подвергаться самымъ разнообразнымъ пертурбаціямъ, не застывая, а реагируя лишь на соприкосновеніи со льдомъ. Область переохлажденія, лежащую близка точки плавленія, обозначаютъ названіемъ *мета-стабильной* (мета-устойчивой), а только далѣе лежащія области, въ которыхъ самопроизвольно наступаетъ затвердѣваніе, называютъ *лабильной* (неустойчивой).

Теплота плавленія и затвердѣванія. При затвердѣваніи вода выдѣляетъ теплоту. Поэтому отчасти замерзшая вода въ болѣе холодной атмосферѣ удерживается, однако, температуру 0° , такъ какъ отнимаемая теплота восполняется благодаря затвердѣванію дальнѣйшихъ количествъ воды. Наоборотъ, при таяніи ледъ поглощаетъ теплоту; благодаря этому, смѣсь льда и воды не нагревается въ болѣе теплой атмосферѣ, потому что вся поступающая теплота расходуется на плавленіе льда.

Количество теплоты, потребное для плавленія, равняется тому количеству, которое освобождается при затвердѣваніи одинаковаго количества воды. Это является необходимымъ слѣдствіемъ закона сохраненія энергіи, потому что, при различіи между тѣмъ и другимъ количествомъ тепла, можно было бы воспроизводить или уничтожать какое угодно количество теплоты, не потребляя при этомъ воды или не подвергая ее какому-нибудь продолжительному измѣненію, стоило бы только данное количество воды заставить попеременно то затвердѣвать, то плавиться.

Единица теплоты. Чтобы измѣрить это количество теплоты и выразить въ числахъ, нужно сначала установить *единицу теплоты*. Лучшее всего можно это сдѣлать, воспользовавшись тѣмъ фактомъ, что теплота, какъ форма энергіи, можетъ получаться изъ работы или живой силы и наоборотъ. Естественной единицей количества теплоты будетъ поэтому та, которая получается отъ единицы работы или живой силы, — *эргъ* (стр. 23).

Между тѣмъ задолго до того, какъ стала извѣстна связь между работой и теплотой, теплоту измѣряли количественно. Въ качествѣ единицы пользовались тѣмъ количествомъ теплоты, которое требуется для нагреванія одного грамма воды на одинъ градусъ. Это количество теплоты называется *малой калоріей*, cal. Эта единица нѣсколько измѣняется въ зависимости отъ температуры и представляетъ также затрудненія, связанныя съ дѣленіемъ основного интервала между точкой льда и точкой кипѣнія; поэтому болѣе удобна рациональнѣе калорія К, выражающая количество тепла, потребное для нагреванія одного грамма воды отъ нуля до точки кипѣнія. Она довольно точно соответствуетъ малой калоріи, помноженной на это: $100 \text{ cal} = 1 \text{ К}$ ¹⁾.

Благодаря основнымъ работамъ Майера и Джоуля (1842—43), было определено отношеніе между единицами работы и тепла. Позднѣйшими измѣреніями съ большою точностью установлено числовое значеніе этого отношенія; въ результатѣ оказалось, что малая калорія при 18° рав-

¹⁾ Чаще для измѣренія употребляютъ *большую калорію* (К), равную 1000 малыхъ калорій.
Ред.

няется 41 800 000 эргамъ. Въ техничѣ очень часто употребляется величина 10 000 000 эрговъ въ качествѣ единицы и называется джаулемъ, следовательно, малая калорія равна 4,18 джаулей и $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ j}$. Раціональная калорія будетъ въ 100 разъ больше: $1 \text{ K} = 418 \text{ j}$.

Если измѣрить количество тепла, потребляющагося при плавленіи 1 гр. льда, то находимъ 80 cal. Такимъ образомъ, если 70 гр. воды смѣшать съ 1 гр. льда, то окажется, что послѣ расплавленія льда температура понизится на одинъ градусъ. Эту величину 80 cal. или 334 j называютъ теплотой плавленія льда.

Примѣненіе льда. Поступленіе такого значительнаго количества тепла при плавленіи льда обуславливаетъ его многочисленныя техническія и научныя примѣненія. Такъ, ледъ служитъ для консервированія мяса и другихъ пищевыхъ продуктовъ, потому что при температурѣ 0° вредные процессы разложенія, обуславливающіе порчу мяса, прекращаются или въ значительной степени задерживаются. Это научное примѣненіе основывается на постоянствѣ температуры плавленія: съ помощью его можно также поддерживать постоянную температуру 0° въ большихъ пространствахъ, въ теченіе какого угодно времени, что даетъ возможность наблюдать явленія, зависящія отъ температуры, безъ препятствія съ этой стороны. Такъ, измѣрѣнъ, вполнѣ точныя сравненія нормальной длины метра производится въ тающемъ лѣду.

Если ледъ смѣшать съ солью или подобными, легко растворимыми веществами, то получается растворъ, точка замерзанія котораго гораздо ниже и температура замѣтно падаетъ ниже 0° ; она доходитъ до точки замерзанія образующагося въ такомъ случаѣ раствора. Это явленіе обуславливаетъ примѣненіе льда для *охладительныхъ смѣсей*. Съ помощью обыкновенной поваренной соли можно достигнуть -13° , если взять 3 части льда на одну часть соли.

Другой случай примѣненія того же самаго явленія представляетъ плавленіе льда съ помощью соли, чѣмъ пользуются, какъ быстро дѣйствующимъ средствомъ, для очистки отъ снѣга уличныхъ тротуаровъ.

Переходъ воды въ газообразное состояніе. Если въ данное пустое или наполненное газомъ пространство помѣстить воду или ледъ въ такомъ количествѣ, чтобы заполнить не сполна все пространство, то часть воды переходитъ въ газообразное состояніе. Это происходитъ при всѣхъ температурахъ, хотя не въ одинаковой степени. Имѣющій здѣсь мѣсто законъ говоритъ, что вода испаряется до тѣхъ поръ, пока не приметъ опредѣленной плотности, которая зависитъ только отъ температуры; отъ количества воды, не перешедшей въ паръ, отъ объема и даже отъ присутствія въ этомъ объемѣ другихъ газовъ она, напротивъ, не зависитъ ¹⁾.

Обыкновенно этотъ законъ выражается такъ: водному пару при-
суще опредѣленное *давленіе*, которое зависитъ только отъ темпе-

¹⁾ Последнее обстоятельство, строго говоря, конечно, имѣетъ вліяніе, однако, оно ничтожно мало въ тѣхъ случаяхъ, когда газъ не въ слишкомъ большихъ количествахъ поглощается жидкой водой.

ратуры. Такъ какъ давленіе и плотность находятся во взаимной связи, то вторая формулировка, въ сущности, говоритъ то же самое: и такъ какъ давленіе вообще легче измѣряется, чѣмъ плотность пара, то большинство измѣреній относится къ давленію. Но для случая испаренія въ пространствѣ, наполненномъ газомъ, приходится между тѣмъ, принимать въ расчетъ не все давленіе въ совокупности, но лишь парціальное давленіе пара.

Чтобы сдѣлать нагляднымъ это послѣднее явленіе, въ замкнутый сосудъ, снабженный ртутнымъ манометромъ (в-образная трубка, наполненная ртутью), помещаютъ запаянный шарикъ съ очень легкимъ веществомъ (напримѣръ эфиръ) (рис. 47). Отсчитавши давленіе, разбираютъ шарикъ. Тогда давленіе увеличивается; это увеличеніе равно давленію паровъ жидкости при данной температурѣ.

Явленіе, о которомъ здѣсь идетъ рѣчь, представляетъ случай равновѣсія, въ смыслѣ, указанномъ на стр. 98. Водяной паръ самъ по себѣ можетъ существовать при данной температурѣ, какъ при меньшихъ, такъ и при большихъ значеніяхъ плотности или давленія, нежели въ соприкосновеніи съ жидкой водой. Но если онъ приходитъ въ соприкосновеніе съ водой, то не можетъ сохранять своего состоянія. Въ первомъ случаѣ испаряется вода, во второмъ—сжижается паръ и это продолжается до тѣхъ поръ, пока концентрація или плотность, соответственно давленіе, установится на той величинѣ, которая отвѣчаетъ наличной температурѣ.

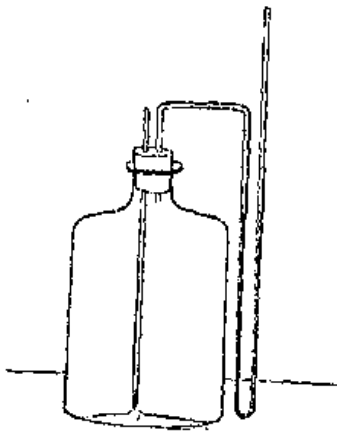


Рис. 47.

Этотъ родъ равновѣсія въ точности слѣдуетъ тѣмъ же самымъ законамъ, какъ и химическое равновѣсіе въ тѣсномъ смыслѣ. Поэтому лучше всего взаимныя превращенія агрегатныхъ состояній одного и того же вещества сравнивать съ обычными химическими процессами и разсматривать ихъ какъ простѣйшіе въ этомъ родѣ. Въ самомъ дѣлѣ, даже въ этомъ случаѣ оказывается явнымъ признакъ химическихъ превращеній, именно измѣненіе свойствъ вещества. Только значительная легкость и простота, съ которой эти процессы совершаются какъ въ ту, такъ и въ другую сторону, дали поводъ нашимъ образомъ отдѣлать эти явленія, въ качествѣ физическихъ измѣненій состоянія, отъ химическихъ явленій (стр. 8).

Зависимость упругости водяныхъ паровъ отъ температуры представлена въ послѣдующей таблицѣ и на черт. 48. Въ виду особенной важности, въ двухъ дальнѣйшихъ таблицахъ подробнѣе указаны упругости въ предѣлахъ между 10° и 25° , равно какъ въблизи точки кипѣнія.

Упругость паров воды.

— 19 ^o	0,1029 ст.	30 ^o	3,151 ст.	80 ^o	35,49 ст.
— 10	0,2151	40	5,49	90	52,55
± 0	0,4569	50	9,20	100	76,00
10	0,9140	60	14,89	110	107,5
20	1,7363	70	23,33		

10 ^o —25 ^o		90 ^o —100 ^o	
10 ^o	0,914 ст.	90 ^o	52,55 ст.
11	0,977	91	54,58
12	1,043	92	56,67
13	1,114	93	58,83
14	1,188	94	61,06
15	1,267	95	63,37
16	1,351	96	65,74
17	1,439	97	68,19
18	1,533	98	70,71
19	1,632	99	73,32
20	1,736	100	76,00
21	1,847		
22	1,963		
23	2,086		
24	2,215		
25	2,352		

Кипѣніе. Точкой кипѣнія воды является температура, при которой упругость ея пара равна вѣншнему давленію. Если нагревать воду, скажемъ, на огнѣ, то температура можетъ подняться только до этой точки; вся теплота, доставляемая въ дальнѣйшемъ, идетъ въ такомъ случаѣ на образованіе пара, выделяющагося изъ воды въ видѣ пузырьковъ. Слѣдовательно, нельзя сказать, что точка кипѣнія есть та температура, при которой вода образуетъ паръ, потому что паръ образуется при всякой температурѣ. Но, конечно, образованіе пузырьковъ пара внутри жидкости возможно лишь при температурѣ кипѣнія.

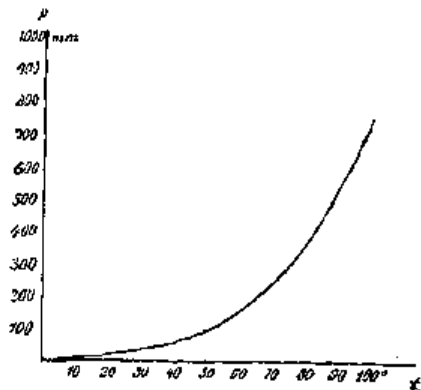


Рис. 48.

Такимъ образомъ, такая жидкость, какъ вода, можетъ кипѣть при весьма различныхъ температурѣхъ; всякому давленію соответствуетъ особая точка кипѣнія. Этотъ фактъ можно показать слѣдующимъ обра-

зомъ. Въ колбѣ кипятить воду; когда въ достаточномъ количествѣ начинается выдѣляться парь, колбу закрываютъ хорошо подобранной пробкой, снимая при этомъ колбу съ огня. Несмотря на то, что теперь вода непрерывно теряетъ теплоту путемъ лученспусканія, она, однако, продолжаетъ кипѣть. Когда прекратилось кипѣніе, его можно снова вызвать, если колбу облить холодной водой.

Это видимое противорѣчіе, что, какъ будто, охладивъ воду, можно заставить ее кипѣть, объясняется тѣмъ, что небольшія количества пара гораздо скорѣе поддаются охлажденію, чѣмъ большія количества воды.

На охлажденныхъ стѣнкахъ сгущается парь и, благодаря этому, упругость внутри падаетъ настолько, что вода, сохранившая больше тепла, снова должна кипѣть.

Справедливость этого объясненія можно показать при помощи аппарата рис. 49. Колба закрыта пробкой съ отперстемъ, въ которую вставлена трубка, два раза изогнутая подъ прямымъ угломъ. Наружное колено этой трубки должно имѣть длину около 80 сантим.; оно опущено въ сосудъ со ртутью. Воду кипятятъ до тѣхъ поръ, пока по особенному звуку, происходящему отъ сгущенія водяного пара въ ртути, не убѣдятся, что изъ колбы выгнавъ весь воздухъ. Тогда отнимаютъ огонь и теперь можно наблюдать тѣ же самыя явленія, что и раньше. Всякій разъ, какъ колбу обливаютъ холодной водой, ртуть быстро устремляется вверхъ по трубкѣ и показываетъ уменьшеніе давленія;

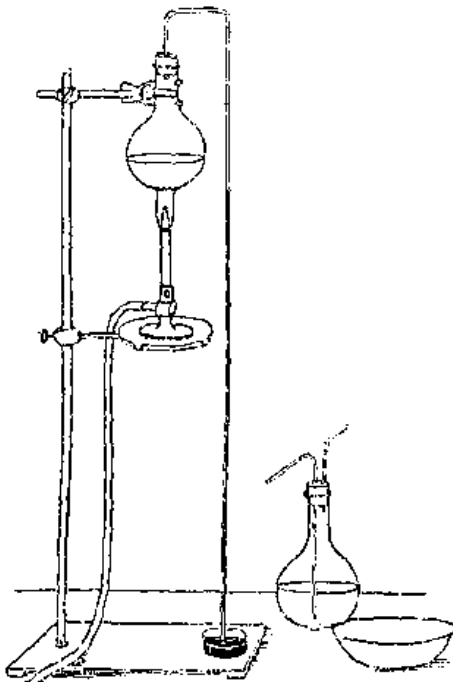


Рис. 49.

въ то же самое время вода начинаетъ кипѣть и ртуть снова падаетъ, хотя не до прежняго своего положенія.

По мѣрѣ паденія температуры упругость пара становится все меньше, однако, при 0° она составляетъ еще 0,4 смм. давленія ртути. Ледъ, находящійся въ равновѣсіи съ водой при этой температурѣ, имѣетъ то же самое давленіе пара. Даже ниже 0° ледъ имѣетъ еще измѣримую упругость пара, которая становится все меньше по мѣрѣ того, какъ понижается температура. Существуетъ ли выше абсолютной точки нуля такая температура, при которой упругость пара льда во всей строгости равна нулю, съ достовѣрностью нельзя доказать; вѣроятно, таковой нѣтъ.

При увеличеніи давленія выше одной атмосферы, точка кипѣнія повышается. При двухъ атмосферахъ она лежитъ около 121° , при десяти около 180° . Одновременно съ этимъ паръ становится болѣе плотнымъ, тогда какъ плотность воды уменьшается соответственно повышенію температуры. Поэтому, въ концѣ-концовъ, должна наступить такая температура и давленіе, когда плотность пара достигнетъ плотности воды. Въ этой точкѣ вода и паръ становятся одинаковыми и явленіе, подобное кипѣнію, не можетъ болѣе происходить. Этотъ пунктъ называютъ критической точкой. Она лежитъ для воды около 200 атм. давленія и 365° ; впрочемъ, эти значенія нельзя точно опредѣлить, такъ какъ при этихъ условіяхъ вода сильно дѣйствуетъ на сосуды, именно на стекло.

Плотность и протяженность водяного пара. Парамъ летучихъ жидкостей свойственны такъ же, какъ и обыкновеннымъ газамъ, плотность и протяженность. Это обстоятельство требуетъ некоторой оговорки, потому что пары иногда нельзя наблюдать въ нормальномъ состояніи, т.-е. при 76 с. ртути и 0° , такъ какъ при этихъ условіяхъ они переходятъ въ жидкости.

Но такъ какъ пары, пока они находятся въ газообразномъ состояніи, также подчиняются ¹⁾ законамъ газовъ, то плотность и удѣльный объемъ вычисляютъ въ предположеніи, что пары даже въ нормальномъ состояніи остаются газообразными и ведутъ себя по законамъ газовъ.

Дѣлается это съ той цѣлью, чтобы не отказываться отъ выгоды сравнимости паровъ съ газами. Принявши за нормальное давленіе примерно $0,1$ сант., этимъ можно было бы осуществить для многихъ паровъ, а также между прочимъ, для воды, нормальное состояніе, но все же это годится не для всѣхъ веществъ. Съ точки зрѣнія обычнаго расчета не возникаетъ неудобства, потому что на практикѣ вопросъ сводится всегда только къ численной величинѣ.

Измѣренія плотности водяного пара показали именно, что, пересчитанная на нормальное состояніе, она равна $0,0008045$, а протяженность 1243 куб. сант. Другими словами, 1 куб. сант. водяного пара при 0° и 76 сант. давленія вѣсилъ бы $0,0008045$ гр., и 1 гр.—занималъ бы 1243 куб. сант. пространства.

Для химическихъ цѣлей предпочитаютъ относить плотности къ нормальному газу (опредѣленіе дано на стр. 87), т.-е. вычислять нормальный вѣсъ водяного пара. При дѣленіи абсолютной плотности водяного пара на плотность нормальнаго газа ($0,0004466$), нормальный вѣсъ оказывается равнымъ $18,02$.

Водяной паръ въ воздухѣ. Въ атмосферномъ воздухѣ находится вода въ видѣ пара, хотя далеко не въ такомъ большомъ количествѣ, въ какомъ она могла бы содержаться. Принимая во вниманіе распространеніе воды на земной поверхности, слѣдовало бы ожидать, что въ

¹⁾ Пары, подобно газамъ, уклоняются отъ простыхъ законовъ, когда ихъ плотность переходитъ опредѣленное значеніе. Предѣлъ, при которомъ это происходитъ, разумеется, наступаетъ у паровъ обыкновенно раньше, нежели у газовъ. Объ этомъ см. отъ природы вещества.

воздухъ примѣшано столько водяного пара, сколько соответствуетъ упругости пара для господствующей температуры; но при измѣреніи оказывается, что воздуху „не насыщенъ“ водянымъ паромъ и содержитъ въ среднемъ лишь три четверти этого количества. Это количество измѣняется въ зависимости отъ погоды и поэтому можно говорить о влажномъ или сухомъ воздухѣ. Впрочемъ, воздухъ, который называютъ влажнымъ, почти никогда не содержитъ столько водяного пара, сколько онъ могъ бы заключать въ себѣ, и воздухъ, называемый сухимъ, можетъ содержать еще половину максимальнаго количества.

Причина этого явленія лежитъ въ значительной измѣняемости упругости пара въ зависимости отъ температуры, что видно на таблицѣ стр. 119. Если воздухъ въ одномъ мѣстѣ поглощаетъ такое количество водяного пара, какое соответствуетъ упругости пара, и попадаетъ въ какое-нибудь мѣсто, гдѣ воздухъ теплѣе, то онъ становится ненасыщеннымъ, т. е. концентрація водяного пара въ немъ меньше, чѣмъ это соответствуетъ равновѣсію. Если, наоборотъ, насыщенный воздухъ попадетъ въ условія болѣе низкой температуры, то часть воды выдѣляется въ жидкомъ видѣ, въ формѣ росы, дождя или снѣга, и, нагрѣваясь до прежней температуры, воздухъ снова становится ненасыщеннымъ. Такимъ образомъ, температурныя различія на земной поверхности безпрерывно дѣйствуютъ въ томъ смыслѣ, что воздухъ содержитъ водяного пара меньше, чѣмъ это соответствуетъ его температурѣ, и поэтому наша атмосфера никогда не бываетъ насыщена водянымъ паромъ.

Присутствіе водяного пара въ воздухѣ важно для химиковъ въ томъ отношеніи, что, благодаря этому, всѣ находящіяся на воздухѣ предметы болѣе или менѣе поглощаютъ воду. Не только вещества, растворимыя въ водѣ, каковы соль и сахаръ, становятся влажными на воздухѣ, содержащемъ въ себѣ воду, но даже нерастворимыя вещества, каковы стекло, камни, металлы, ткани, покрываются весьма тонкимъ слоемъ воды, который, въ случай надобности, приходится принимать во вниманіе. Количество поглощенной воды зависитъ отъ природы вещества и, между прочимъ, пропорціонально поверхности. Тѣла, имѣющія большую поверхность, какъ порошки и клѣточные образования, какія представляютъ растенія, соответственно своей значительной поверхности, поглощаютъ очень много воды.

* Эта вода не имѣетъ свойствъ жидкой воды. Не только потому, что предметы не производятъ ощущенія мокрыхъ, но и *упругость пара* этой воды, удерживаемой на поверхности, оказывается меньше, чѣмъ упругость жидкой воды при равной температурѣ, и притомъ тѣмъ незначительнѣе, чѣмъ меньше количество воды, находящееся на данной поверхности.

Во многихъ случаяхъ приходится удалить эти количества воды. Если хотять, наиримѣръ, точно опредѣлить вѣсъ порошкообразнаго тѣла, его слѣдуетъ извѣшивать безъ его водяного слоя. Простейшій способъ освободиться отъ него состоитъ въ томъ, что тѣло накалываютъ; дѣло въ томъ, что съ повышеніемъ температуры растетъ также упругость пара поверхностной воды и она удаляется въ относительно сухой горючій воздухъ. Если же тѣло нельзя нагрѣвать до высокой температуры, то

его высушиваютъ, помѣщая въ сухой воздухъ. Для этой цѣли служатъ стеклянные аппараты, называемые эксикаторами (рис. 50). Въ нихъ помѣщается вещество, которое связываетъ воду и привлекаетъ ее изъ воздуха. Въ такой сухой воздухъ снова испаряется вода изъ высушиваемого тѣла и это продолжается до тѣхъ поръ, пока упругость водяного пара въ тѣлѣ не станетъ такой же малой, какъ и упругость воды, связанной сушительнымъ веществомъ (осушителемъ).

Нѣсколько такихъ сушительныхъ веществъ было названо еще раньше (стр. 85), другія же будутъ упоминаемы при случаѣ.

Такъ какъ процессъ высушивания, какъ указано, основывается на движеніи водяного пара отъ тѣла къ сушительному веществу, то онъ будетъ проходить тѣмъ скорѣе, чѣмъ быстрѣе будетъ движеніе. Если, слѣдовательно, мы заполнимъ эксикаторъ, вмѣсто воздуха, водородомъ, то онъ будетъ высушивать скорѣе, потому что диффузіи водяного пара будетъ совершаться быстрѣе черезъ болѣе легкій водородъ, чѣмъ черезъ болѣе тяжелый воздухъ. Но быстрѣе всего проходитъ высушивание, если изъ эксикатора выкачать воздухъ, потому что тогда движеніе водяного пара совершается безъ всякаго препятствія. Было бы ошибочно предполагать, что въ безвоздушномъ эксикаторѣ вещество можетъ быть доведено до болѣе высокой степени сухости, чѣмъ въ эксикаторѣ, наполненномъ воздухомъ; дѣло въ томъ, что упругость пара — одна и та же и не зависитъ отъ того, присутствуетъ ли воздухъ, или нѣтъ. Все различіе лежитъ въ скорости, и въ конечный промежутокъ времени вещество въ безвоздушномъ эксикаторѣ, разумѣется, будетъ суше, чѣмъ въ то же самое время въ эксикаторѣ съ воздухомъ.

При этомъ слѣдуетъ еще принять въ соображеніе, что чѣмъ суше становится тѣло, тѣмъ болѣе уменьшается у него упругость пара. Такъ какъ теперь переходъ пара къ сушительному веществу совершается тѣмъ скорѣе, чѣмъ болѣе концентрація водяного пара, то изъ самаго процесса сушенія лежитъ задерживающій моментъ, и чѣмъ дальше подвигается сушеніе, тѣмъ медленнѣе удаляется остатокъ воды. Это—общее явленіе: если какое-нибудь состояніе равновѣсія стремится установиться съ известной скоростью, то скорость уменьшается по мѣрѣ того, какъ происходитъ приближеніе къ состоянію равновѣсія, потому что скорость всякаго процесса вообще пропорціональна его разстоянію отъ положенія равновѣсія.

Отсюда слѣдуетъ, между прочимъ, что, строго говоря, всякое состояніе равновѣсія достигается лишь черезъ безконечно продолжительное время. Но такъ какъ наши способы измѣренія имѣютъ лишь предѣльную точность, то во многихъ случаяхъ, спустя короткое время,

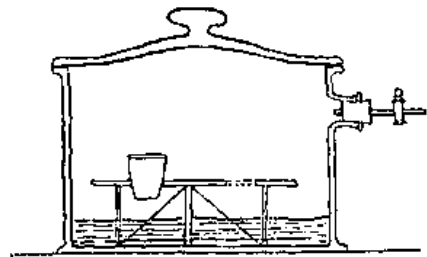


Рис. 50.

достигается уже такое состояние, которое практически нельзя отличить от состояния равновесія.

Съ другой стороны, можно знать, что *абсолютнаго* сушильнаго средства нѣтъ. Всякое вещество, которое поглощаетъ водяной парь, можетъ также и отдавать его, и сушильными веществами можно считать только такіе, которые отдаютъ водяной парь съ очень малой упругостью. Въ этомъ смыслѣ серная кислота оказывается лучшимъ средствомъ для высушиванія, нежели хлористый кальцій.

Теплота испаренія воды. При переходѣ воды въ парь поглощается теплота, и притомъ въ значительно большемъ количествѣ, чѣмъ при переходѣ льда въ жидкую воду. Обыкновенно это положеііе тепла сводятъ къ тому обстоятельству, что при переходѣ въ парь частицы воды удаляются другъ отъ друга. Впрочемъ, при переходѣ воды въ ледъ частицы также удаляются другъ отъ друга, потому что плотность льда на $\frac{1}{10}$ менше, и все таки этотъ переходъ связанъ не съ поглощеніемъ, а съ выдѣленіемъ тепла. Поэтому лучше всего отказаться совершенно отъ такой гипотезы. Такъ какъ отличіе различныхъ состояній одного и того же вещества въ конечномъ счетѣ сводится всегда къ различіямъ наличныхъ видовъ энергіи, то, естественно, съ переходомъ изъ одного состоянія въ другое связано выдѣленіе или поглощеніе энергіи, и фактъ, какъ таковой, не нуждается ни въ какомъ „объясненіи“. Все, что можетъ при этомъ одѣлать наука, ограничивается точнымъ измѣреніемъ явленія и установленіемъ его связи съ другими физическими отношеніями.

Здѣсь можно высказать общій законъ, что съ каждымъ переходомъ изъ твердаго состоянія въ жидкое и изъ жидкаго въ газообразное связано потребленіе энергіи, которая обычно поглощается въ формѣ тепла; исключеній изъ этого закона неизвѣстно, и только при критической точкѣ, гдѣ исчезаетъ различіе состояній, и разница въ энергіи равна нулю.

Для превращенія 1 гр. воды при 100° въ парь съ той же самой температурой требуется 537 кал., равн. 2246j. То же самое количество тепла освобождается, когда парь при 100° превращается въ воду той же температуры. Эту величину называютъ скрытой теплотой пара или теплотой испаренія.

Значеніе теплоты испаренія зависитъ отъ температуры, при которой происходитъ испареніе. Такъ какъ въ критической точкѣ оно равно нулю, то съ повышеніемъ температуры оно должно уменьшаться. Для вычисленія производительности паровыхъ машинъ это значеніе многократно измѣнялось въ тѣсныхъ предѣлахъ; оно выражается формулой $(606,5 - 0,695t)$ cal. или $(2537 - 2,07t)$ j.

Большое количество тепла, которое освобождаетъ парь при переходѣ въ жидкость, даетъ удобное средство для переноса теплоты, причемъ не нужно брать много вещества. Если въ котлѣ производить парь, проводить далѣе его по трубамъ и сгущать въ какомъ-нибудь другомъ мѣстѣ, то этотъ процессъ равносильенъ переносу соответствующаго количества тепла. Если бы мы захотѣли производить то же самое при помощи горячей воды, то для этого потребовалось бы не мень-

шей мѣръ въ пять разъ большее иѣсовое количество. Поэтому паръ въ самыхъ разнообразныхъ видахъ служитъ для отопленія и нагрѣванія; съ этимъ еще связана часто весьма важная особенность, что температура при атмосферномъ давленіи не можетъ подниматься выше 100°.

Последнимъ свойствомъ пользуются также въ лабораторіи для водяныхъ или паровыхъ бань. Онѣ служатъ для продолжительнаго нагрѣванія аппаратовъ до температуръ, не превышающихъ 100°, какъ это требуется въ тѣхъ случаяхъ, когда болѣе высокая температура могла бы оказаться вредной для нагрѣваемого вещества или аппарата. Такая баня состоитъ обыкновенно изъ металлическаго кипятильника и находящагося надъ нимъ парового пространства. Для того, чтобы можно было ставить посуду различной величины, крышка состоитъ или изъ пластинокъ, снабженной отверстиями различной величины, или изъ цѣ-

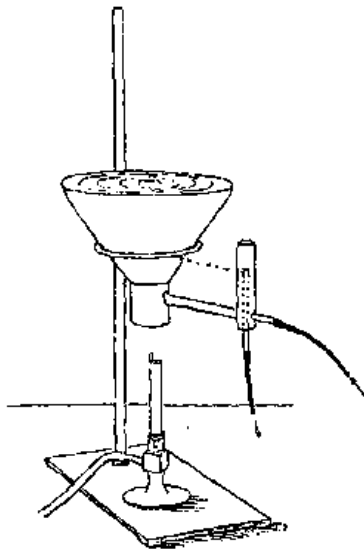


Рис. 51.

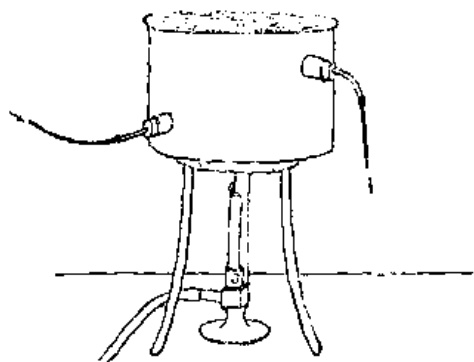


Рис. 52.

лаго ряда вставляющихся другъ въ друга концентрическихъ колець (рис. 51). Чтобы можно было быстро привести въ дѣйствіе баню, выгодно, когда въ ней находится очень мало воды; но такъ какъ это малое количество воды быстро выкипаетъ, то приспособляютъ притокъ воды, пополняющій ее убыль. Онѣ состоитъ или изъ Мариоттова сосуда, поддерживающаго уровень воды въ банѣ постоянно на известной высотѣ, или же просто присоединяютъ стокъ для воды (рис. 52); достигаютъ той же цѣли, приспособляя изъ водопровода притокъ воды, который покрываетъ расходъ воды въ кипятильникѣ.

Другое свойство пара, которымъ часто пользуются въ лабораторіи, представляетъ постоянство его температуры. Если въ водяномъ котлѣ устроить помѣщеніе, окруженное парами, такъ, чтобы они не проникали внутрь этого помѣщенія, то получается пространство, въ которомъ тем-

пература остается 100° до тех поръ, пока кипитъ вода въ котлѣ. Это представляетъ самый удобный путь для получения постоянной высокой температуры, которая бываетъ нужна для производства многихъ химическихъ и физическихъ работъ.

Разумѣется, температура кипѣнія воды нѣсколько измѣняется въ зависимости отъ барометра; измѣненіе составляетъ 0,037° на каждый миллиметр. Изъ этого можно заключить, стоитъ ли принимать въ расчетъ въ данномъ случаѣ вліяніе стоящаго барометра, или нѣтъ.

Перегрѣтая вода и переохлажденный паръ. Точно такъ же, какъ возможенъ переходъ ниже точки замерзанія воды, лишь бы только не было готового льда (стр. 151), удается переходить выше точки кипѣнія воды, при отсутствіи пара, и можно миновать точку сжиженія пара, если устранить присутствіе жидкой воды¹⁾.

Первый опытъ можно поставить различнымъ образомъ. Если нагрѣть льняное масло выше 100° и въ него внести капельку предварительно прокипяченной (чтобы выгнать растворенный воздухъ) воды, тогда при нѣкоторой осторожности можно понизить температуру до 130°—140°, при которой давленіе пара составило бы 2,7—3,7 атм., и все-таки образованіе пара не происходитъ. Если повышать температуру еще дальнѣе, то сразу наступаетъ образованіе массы пара, сопровождающееся взрывомъ.

То же самое явленіе обнаруживается и въ томъ случаѣ, если стеклянный сосудъ по возможности очистить промываніемъ жидкимъ натромъ и сѣрной кислотой и долгое время кипятить въ немъ воду. Тогда наступаетъ явленіе „толчковъ“, т. е. кипѣніе приостанавливается на нѣкоторое время, а затѣмъ начинается сразу, съ чрезвычайнымъ образованіемъ пара. Причина такого „перегрѣванія воды“ лежитъ въ томъ, что, благодаря очищенію поверхности и продолжительному кипяченію, удаляются пузырьки воздуха, обыкновенно пристающіе къ отдѣльнымъ точкамъ сосуда, а въ нихъ легко происходитъ образованіе пара, потому что здѣсь уже имѣются слѣды пара. Если эти „зародыши“ удалены, то температура поднимается выше 100°, и когда, наконецъ, образуется первый пузырекъ пара, то вся теплота, поднявшая температуру выше 100°, идетъ на образованіе пара, который, въ силу этого, внезапно развивается въ громадномъ количествѣ.

Такого рода перегрѣванія наблюдаются и у другихъ жидкостей; ихъ можно устранить, если позаботиться, чтобы внутри жидкости всегда было нѣсколько пузырьковъ воздуха. Для этой цѣли служатъ различныя пористыя вещества, въ которыхъ заключаются пузырьки воздуха, а также вещества, которыя при данныхъ условіяхъ выделяютъ слѣды газа²⁾.

1) Слѣдовало бы ожидать, что должна быть также возможность, для перехода выше точки плавленія льда, если исключить наличность жидкой воды. Хотя противъ этого нѣтъ основательнаго возраженія, однако, нужно замѣтить, что подобнаго рода переходы не удавались ни у воды, ни у какого другого вещества. Можно думать, что чрезвычайно трудно заключить жидкую форму.

2) Подобнаго же рода причины, главнымъ образомъ, производятъ ускореніе образованія кислорода изъ расплавленной бертолетовой соли (стр. 61).

Въ большихъ размѣрахъ также иногда наступаютъ перегрѣванія: они являются, напримеръ, одной изъ причинъ взрывовъ въ паровыхъ котлахъ.

Экспериментально можно воспроизвести и другой случай, когда пары въ отсутствіи жидкости (или одинаково дѣйствующаго твердаго вещества) удается доводить до такихъ давленій, которыя превышаютъ упругость сжиженія. Если въ большой стекляннѣ, съ воздухомъ и небольшимъ количествомъ воды, въ которой, слѣдовательно, воздухъ насыщенъ водянымъ паромъ, разрѣзать воздухъ, то, благодаря этому, получается пониженіе температуры; оно зависитъ отъ того, что воздухъ при расширеніи производитъ работу, и такъ какъ она не поступаетъ извне въ формѣ какой нибудь другой работы, то воздухъ долженъ отдать ее въ формѣ теплоты: слѣдовательно, воздухъ долженъ охладиться. При этомъ находящій паръ въ то же время охлаждается и доводится до температуры, при которой обыкновенное давленіе пара меньше, нежели наличное парціальное давленіе водяного пара.

Если произвести опытъ сейчасъ же, какъ только снаряжатъ аппаратъ, то мы видимъ результатъ охлажденія пара: паръ осаждается въ видѣ тумана, который особенно замѣтеть, если черезъ сосудъ пронести яркій лучъ свѣта.

Но если аппаратъ оставить въ покой въ теченіе 24 часовъ, то опытъ больше уже не удастся и внутреннее пространство при выкачиваніи остается прозрачнымъ. Это зависитъ отъ того, что всѣ частички пыли въ воздухѣ аппарата успеваютъ осесть. Переохлажденный паръ не находитъ „зародышей“, около которыхъ онъ можетъ сгущаться, и поэтому сохраняетъ свою парообразную форму.

Мы можемъ, слѣдовательно, высказать общее положеніе, что определенное соотношеніе между упругостью и температурой водяного пара (и паровъ всѣхъ другихъ жидкостей) сохраняетъ свое значеніе только до тѣхъ поръ, пока одновременно имѣются и паръ и жидкость. Разъ только нѣтъ одной изъ этихъ двухъ формъ, точку можно переходить и въ ту, и въ другую сторону.

Фаза и степени свободы. Слѣдовательно, въ то время, какъ вода сама по себѣ, а равнымъ образомъ и паръ самъ по себѣ обладаютъ двумя степенями свободы для своихъ измѣненій въ зависимости отъ давленія, объема и температуры (стр. 71 и 113), остается только одна степень свободы, когда одновременно имѣются паръ и жидкость, потому что теперь можно опредѣлять произвольно только одно давленіе или одну температуру. Если выбрали какое-нибудь давленіе, то оно возможно лишь при одной определенной температурѣ, равно какъ и выбранная температура возможна только при одномъ определенномъ давленіи.

Вопросъ, какъ тогда обстоитъ дѣло съ объемомъ, рѣшается въ такомъ смыслѣ, что объемъ здѣсь не имѣетъ никакого вліянія на давленіе и температуру. Дѣло въ томъ, что разъ даны паръ и жидкость (например, для воды при 100° и атмосферномъ давленіи), тогда объемъ можно увеличивать или уменьшать, безъ измѣненія давленія или температуры. Вода превращается въ паръ, или наоборотъ, лишь настоль-

ко, чтобы полное пространство опять было наполнено паромъ и водою при томъ же самомъ давленіи.

Паръ и жидкость данного тѣла мы различаемъ, какъ двѣ фазы его и обозначаемъ словомъ фазы вообще такія части данной системы, которыя имѣютъ въ себѣ одинаковыя свойства и могутъ отличаться отъ другихъ, можетъ быть, прилегающихъ частей съ иными свойствами. Жидкая вода и паръ представляютъ собой, напр., двѣ различныя фазы воды.

Нѣтъ необходимости, чтобы фазами были индивидуальныя вещества, но во всякомъ случаѣ онѣ должны быть однородными (стр. 8); растворы также могутъ являться въ качествѣ фазъ. Напротивъ, смѣси твердыхъ веществъ, напримеръ, гранитъ (стр. 8), заключаютъ въ себѣ столько фазъ, сколько въ смѣси имѣется различныхъ видовъ твердыхъ веществъ, такъ какъ ихъ можно различать рядомъ другъ съ другомъ. Нѣсколько присутствующихъ фаз всегда обособлены пространственно и отдѣлимы механически.

Законъ, который можно вывести на основаніи состоянія системы, заключающей двѣ фазы—паръ и жидкость, состоитъ въ томъ, что съ появленіемъ другой фазы теряется одна изъ калличныхъ степеней свободы. Следовательно, условіе необходимаго присутствія второй фазы нужно понимать такимъ образомъ, что въ распоряженіи уже имѣется одна изъ произвольно измѣняющихся величинъ и соответственно этому число степеней свободы уменьшается въ такомъ же порядкѣ, въ какомъ увеличивается число фазъ.

Вліяніе давленія на точку замерзанія. Только что изложенныя соотношенія сейчасъ же можно примѣнить къ системѣ ледъ—вода. Температура, при которой одновременно могутъ существовать ледъ и вода, была указана, какъ постоянная (стр. 114). Теперь мы имѣемъ дѣло съ однимъ веществомъ въ двухъ фазахъ, вода и ледъ, и потому слѣдуетъ заключить, что здѣсь остается такъ же еще одна степень свободы, какъ въ системѣ вода и паръ, т.-е. что различными давленіями соответствуютъ также различныя температуры плавленія.

Теоретическое заключеніе, что такое измѣненіе должно существовать, послужило руководящей нитью при изслѣдованіяхъ и, дѣйствительно, найдена измѣнчивость, которой раньше не знали. Оказалось, что точки плавленія съ повышеніемъ давленія понижаются.

Это измѣненіе во всякомъ случаѣ весьма незначительно и достигаетъ лишь $0,0073^{\circ}$ для одной атмосферы. Чтобы вызвать перемѣщеніе точки плавленія на одинъ градусъ, требуется давленіе въ 136 атм.

Незначительныя измѣненія, которымъ подвергается давленію воздуха и которыя могутъ выражаться лишь въ $\frac{1}{10}$ атм., измѣняютъ точку плавленія льда въ крайнемъ случаѣ на $0,0007^{\circ}$, т.-е. на такую величину, которую нельзя уже обнаружить самымъ чувствительнымъ термометромъ. Поэтому ими можно пренебречь даже при очень точныхъ измѣреніяхъ. Хотя опредѣленіе точки таянія льда приходится относить къ опредѣленному давленію, къ одной атмосферѣ, однако, практически едва ли нужно принимать во вниманіе вліяніе давленія.

Такимъ образомъ, очень сильнымъ давленіемъ можно помѣшать замерзанію воды на зимнемъ холоду. Такъ, вода запералась въ сталь-

ныхъ сосудахъ. и по стуку помѣщеннаго внутри свинцоваго шарика можно было убѣдиться, что тамъ вода оставалась жидкой еще при -20° . Потребное для этой цѣли давленіе получалось автоматически, послѣ того какъ нѣкоторая часть воды замерзала. Такъ какъ ледъ занимаетъ объемъ на $\frac{1}{10}$ большій, чѣмъ вода, то достаточно, чтобы замерзало небольшое количество воды въ замкнутомъ пространствѣ для того, чтобы образовалось значительное давленіе.

Эта особенность льда—плавиться отъ давленія—имѣетъ громадное значеніе на метеорологическія и географическія явленія съ твердой водой. Если сдавливать два куска льда, то на поверхности давленія они плавятся, выступающая вода, уходя изъ сферы давленія, тотчасъ же снова застываетъ, и такимъ образомъ оба куска соединяются въ одно цѣлое; по этой причинѣ рыхлый снѣгъ, если его пресовать, превращается въ свдвигныя массы. Какъ каждый хорошо знаетъ по снѣжанкамъ, что уплотненіе снѣга совершается тѣмъ легче, чѣмъ ближе его температура къ точкѣ плавленія; причина этого понятна на основаніи раѣе сказаннаго.

Та же самая особенность обуславливаетъ постепенный переходъ снѣга на вершинахъ высокихъ горъ въ фирновый ледъ; она же обуславливаетъ замѣчательное явленіе движенія ледниковъ. Какъ извѣстно, ледяныя массы медленно движутся съ горныхъ вершинъ въ долины, какъ будто бы онѣ состоятъ изъ полужидкой массы. Это происходитъ отъ того, что вездѣ, гдѣ ледяная масса соприкасается съ грунтомъ, въ мѣстахъ наибольшаго давленія наступаетъ плавленіе, которое и обуславливаетъ скольженіе. Ледъ ведетъ себя такъ же, какъ поверхность тренія съ автоматической смазкой, и поэтому подъ вліяніемъ собственнаго давленія приходитъ въ движеніе.

Въ этомъ свойствѣ можно убѣдиться, набивая куски льда въ подходящія формы. Даже въ томъ случаѣ, когда температура тщательно поддерживается ниже нуля, обломки соединяются въ прозрачныя ледяныя массы, выполняющія формы, подобно расплавленному металлу.

Въ этомъ отношеніи не все жидкости одинаковы съ водой; почти у всехъ точка плавленія повышается съ повышеніемъ давленія, а не наоборотъ. Различіе лежитъ въ томъ, что вода, въ противоположность другимъ жидкостямъ, расширяется при замерзаніи. Вещества, имѣющія въ твердомъ состояніи меньшій объемъ, чѣмъ въ жидкомъ, обнаруживаютъ пониженіе точки плавленія съ увеличеніемъ давленія.

Состоянія равновѣсія. Законъ реакцій. Соотношеніе между увеличеніемъ объема при затвержденіи и перемѣщеніемъ точки замерзанія въ зависимости отъ давленія оказывается не случайнымъ, но необходимымъ. Оно представляетъ случай общаго закона, имѣющаго приложение для всехъ состояній равновѣсія. Его можно выразить въ слѣдующемъ видѣ: *если на систему, находящуюся въ равновѣсіи, оказывать давленіе, благодаря которому нарушается равновѣсіе, тогда наступаетъ процессъ, противоположный оказываемому давленію, т. е. отчасти уничтожающій его результатъ.*

Примѣнимъ это положеніе къ нашему случаю. Мы имѣемъ смѣсь льда и воды при нулѣ градусовъ въ равновѣсіи. Производимъ теперь давленіе на смѣсь и тѣмъ самымъ мы уменьшаемъ объемъ; равно-

вѣсѣ нарушается, и давленіе обнаруживается процессъ, въ силу котораго давленіе отчасти опять восстанавливается, т.-е. который способствуетъ уменьшенію объема. Такимъ процессомъ является плавленіе, потому что жидкая вода занимаетъ меньшій объемъ, нежели ледъ, изъ котораго вода образовалась. Такимъ образомъ, отъ давленія точка плавленія льда должна понижаться.

Если, наоборотъ, объемъ уменьшается при затвердѣваніи, то затвердѣваніе должно вызываться увеличеніемъ давленія, т.-е. точка плавленія должна повышаться вмѣстѣ съ давленіемъ.

Обоснованіе вышеизложеннаго общаго закона, который находитъ разнообразное приложеніе въ химіи и физикѣ, лежитъ въ понятіи о равновѣсїи. Подъ именемъ равновѣсїи мы разумѣемъ такое состояніе, которое, будучи нарушено, само собой стремится восстановиться. Это стремленіе выражается въ возникновеніи явленій, стремящихся направлять нарушеніе въ обратную сторону, и общимъ выраженіемъ этого стремленія является вышеизложенный законъ.

* Терминъ равновѣсїе беретъ начало, какъ извѣстно, изъ механики. Тамъ обычно различаютъ три рода равновѣсїи: устойчивое, неустойчивое и безразличное. Какъ вытекаетъ на основаніи только-что даннаго опредѣленія, понятіе о равновѣсїи мы принимаемъ въ химіи только въ одной формѣ, соответствующей *устойчивому* равновѣсїю механики.

Тройная точка. Прямая къ подѣ только-что высказанное правило, по которому увеличеніе фазъ идетъ параллельно съ уменьшеніемъ степеней свободы, приходимъ къ заключенію, что во всякомъ случаѣ можно имѣть одновременно три фазы воды, но что такая система не имѣетъ болѣе свободы, слѣдовательно, можетъ существовать лишь при опредѣленной температурѣ и при опредѣленномъ давленіи.

Такая возможность, дѣйствительно, имѣется, если помѣстить ледъ и воду въ безвоздушное пространство. Тогда это пространство наполнится водянымъ паромъ, и мы имѣемъ рядомъ другъ съ другомъ ледъ, воду и паръ.

Давленіе при этомъ равно давленію паровъ воды при 0° , именно 0,4 сент.; температура весьма близка къ 0° . Строго говоря, она не точна, потому что 0° , опредѣляетъ, какъ точка плавленія льда при атмосферномъ давленіи; при существующемъ здѣсь давленіи 0,4 сент., которое меньше обычнаго почти какъ разъ на одну атмосферу, температура, слѣдовательно, будетъ $+0,0073^{\circ}$ (стр. 128). Соответственно этому давленіе также нѣсколько выше, хотя разницы еще не вліяетъ на послѣднюю десятичную цифру указываемаго числа.

Это—единственные значенія температуры и давленія, при которыхъ могутъ существовать рядомъ три фазы воды, и всякое измѣненіе одного изъ этихъ значеній влечетъ за собой исчезновеніе той или другой фазы. При увеличеніи давленія исчезаетъ паръ, при уменьшеніи его исчезаетъ вода. Если повышается температура, то исчезаетъ ледъ, если же она понижается—исчезаетъ вода.

Такую неизмѣнную точку, при которой одновременно могутъ существовать три фазы вещества, называютъ также *тройной точкой*. Вообще говоря, каждое вещество обладаетъ гдѣ-нибудь такой точкой,

лежащей вблизи точки плавления. Но такъ какъ точки плавленія различны по всей области измѣримыхъ температуръ, то въ такомъ же положеніи оказываются и тройныя точки и многія изъ нихъ лишь съ трудомъ удается найти.

Упругость паровъ льда. При 0° вода и ледъ имѣютъ одинаковую упругость пара, какъ это доказано экспериментально и теоретически, именно 0,4 сант. ртутн.

Но можно спросить, какъ относится упругость паръ переохлажденной ниже 0° воды къ упругости льда при той же самой температурѣ? Рис. 53 даетъ указаніе на этотъ счетъ. Температура нанесена на главной линіи; линія упругости паровъ воды и линія льда обозначены черезъ *w* и *e*. При 0° обѣ линіи пересекаются; здѣсь, следовательно, упругость пара обѣихъ формъ воды одинакова. Вѣдъ отсюда линія упругости паровъ переохлажденной воды представляетъ непрерывное продолженіе линіи упругости паровъ болѣе теплой воды; она лежитъ выше линіи упругости паровъ льда. Такимъ образомъ, при одинаковой температурѣ, переохлажденная вода имѣетъ большую упругость пара, нежели ледъ.

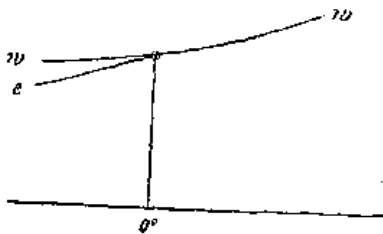


Рис. 53.



Рис. 54.

Это объясняетъ, почему переохлажденная вода не можетъ существовать въ присутствіи льда. Представимъ себѣ на рис. 54 двухколѣнчатую трубку, наполненную при *w* водой, при *e* льдомъ.

При 0° все будетъ оставаться въ покоѣ, потому что давленіе паровъ льда равно упругости паровъ воды. При температурахъ ниже нуля, напротивъ, давленіе надъ водой будетъ больше, чѣмъ надъ льдомъ. Поэтому изъ воды безпрестанно будетъ образовываться паръ, который поглощается льдомъ, и это можетъ прекратиться лишь тогда, когда вся вода превратится въ ледъ.

Теперь можно высказать общее положеніе: то, что какимъ нибудь образомъ находится въ равновѣсіи, должно быть въ равновѣсіи всякими способами, а что однимъ какимъ нибудь образомъ не бываетъ въ равновѣсіи, никакими способами не можетъ быть въ равновѣсіи. Такимъ образомъ, если ледъ и переохлажденная вода не находятся въ равновѣсіи относительно своихъ паровъ, то они не могутъ быть въ равновѣсіи и при непосредственномъ соприкосновеніи, а именно въ обоихъ случаяхъ должно происходить превращеніе въ одномъ и томъ же смыслѣ.

Положеніе, которымъ мы только-что воспользовались, имѣетъ очень большое значеніе и очень широкое приложеніе. Оно равняется поло-

женію о сохраненіи энергіи и, подобно послѣднему, можетъ быть выведено на основаніи невозможности *Perpetuum mobile*. Если первое положеніе доказываетъ невозможность создавать энергію изъ ничего, второе положеніе отрицаетъ возможность приводить въ движеніе покоящуюся энергію такъ, чтобы она могла производить работу. Легко убѣдиться на частныхъ примѣрахъ, что этия послѣдніи путемъ также можно было бы осуществить *Perpetuum mobile*. Пароходъ движется по морю на счетъ энергіи, которая доставляется сжигаемымъ углемъ; благодаря ей, производится энергія движенія, которая въ результатъ тренія, въ концы-концовъ, переходитъ въ теплоту. Значитъ, океанъ заключаетъ въ водѣ неизмѣримыя количества энергіи; если бы можно было утилизировать эту теплоту для движенія корабля, то, въ концы-концовъ, она снова возвращалась бы въ океанъ въ формѣ теплоты и не нужно было бы создавать никакой энергіи для осуществленія *Perpetuum mobile*. Что и это также невозможно, т.-е. что система, находящаяся въ равновѣсіи, не приходитъ самостоятельно въ движеніе, это есть давленнѣйшее независимое эмпирическое положеніе.

Поэтому отъ *Perpetuum mobile* *перваго рода*, въ которомъ должна была бы создаваться энергія, отпадаютъ *Perpetuum mobile* *второго рода*, въ которомъ покоящаяся энергія должна была бы сама произвольно приходить въ движеніе. Невозможность перваго составляетъ первое основное положеніе ученія объ энергіи, невозможность втораго—второе положеніе.

Разнообразными и важными слѣдствіями, вытекающими изъ этого основнаго положенія, намъ неоднократно придется заниматься и позднѣе. Несмотря на его видную простоту, несмотря даже на то, что это положеніе само собой очевидно, оно позволяетъ получать результаты, которые оказываются далеко не ясными.

Вода, какъ растворитель. Многочисленныя вещества образуютъ съ водою растворы, т.-е. въ соприкосновеніи съ водою переходятъ въ гомогенныя жидкости. Онѣ обнаруживаютъ еще въ существенныхъ чертахъ физическія свойства воды, однако, на ряду съ этимъ появляются и другія свойства, которыя зависятъ отъ растворенныхъ веществъ. Способность давать растворы имѣетъ очень большое значеніе для химіи, потому что химическіе процессы легче всего совершаются между жидкими веществами. Область химическихъ явленій была бы поэтому гораздо болѣе ограниченной и менѣе доступной, если бы не происходило образованіе растворовъ. Благодаря этому, растворимыя твердыя тѣла и газы становятся болѣе способными къ реакціямъ и одна изъ наиболѣе частыхъ подготовительныхъ работъ въ химическомъ операніи въ состоятъ въ раствореніи реагирующихъ веществъ.

Образованіе водныхъ растворовъ не ограничивается твердыми веществами, въ родѣ сахара или соли, но и жидкія и газообразныя вещества могутъ давать растворы. Для свойствъ образованныхъ растворовъ безразлично, какое состояніе раньше имѣло растворенное вещество. Такъ, получаютъ вполне тождественныя растворы, если въ воду ввести одинаковыя количества виннаго спирта, одинъ разъ въ видѣ жидкости, другой разъ въ видѣ пара.

Свойства воды отъ растворенія веществъ подтверждаются постоянными измѣненіями, которыя тѣмъ значительно, тѣмъ больше количественно растворенныхъ веществъ. Особенно упругость пара воды уменьшается всегда отъ растворенныхъ веществъ и притомъ пропорціонально растворенному количеству, пока оно не перейдетъ известнаго предѣла (около десятой части по вѣсу воды). Въ связи съ этимъ находится вообще повышеніе точки кипѣнія; только въ томъ случаѣ, если растворенное вещество само летуче, оно участвуетъ въ упругости пара, и въ такомъ случаѣ отъ растворенія вещества точка кипѣнія можетъ понижаться, хотя парціальное давленіе водяного пара въ смеси паровъ всегда оказывается меньше, чѣмъ упругость чистой воды при той же самой температурѣ.

Это вліяніе, между прочимъ, подчинится опредѣленнымъ, весьма замѣчательнымъ законамъ, о которыхъ мы скоро будемъ говорить.

Совершенно одинаково вліяютъ растворенныя вещества на температуру замерзанія воды, причемъ она понижается пропорціонально растворенному количеству. И этотъ законъ, подобно предыдущему, имѣетъ приложение только для слабыхъ растворовъ.

Соотношенія между измѣненіями упругости пара и точкой замерзанія. Явленія пониженія упругости пара и температуры замерзанія, благодаря раствореннымъ веществамъ, пахотятся по взаимной зависимости. Какъ сказано на стр. 131, вода и ледъ при 0° находятся въ равновѣсїи въ силу того, что при этой температурѣ вода и ледъ

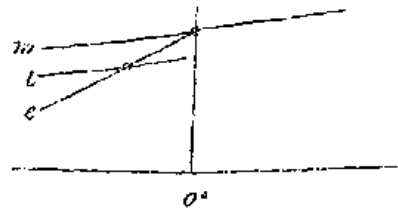


Рис. 55.

имѣютъ одинаковую упругость пара. Если теперь упругость пара воды понизилась отъ растворенія посторонняго вещества, то растворъ не можетъ болѣе оставаться въ равновѣсїи со льдомъ при 0° , но лишь при температурѣ, при которой обѣ упругости снова оказываются одинаковыми. Если на рис. 55 *w* изображаетъ линію упругости пара жидкой воды, а *e* такую же для льда, то на основаніи сказаннаго линія упругости паровъ раствора будетъ лежать, приблизительно, какъ *l*. Равенство упругости пара раствора и льда наступитъ въ точкѣ пересѣченія двухъ линій *e* и *l*, следовательно, во всякомъ случаѣ ниже 0° , и при томъ тѣмъ ниже, тѣмъ сильнѣе уменьшилась упругость паровъ раствора. Между уменьшеніемъ упругости паровъ раствора и пониженіемъ точки замерзанія, называемымъ растворенными веществами, оказывается, такимъ образомъ, постоянное соотношеніе, не зависящее отъ природы и количества растворенныхъ веществъ. Растворы, обнаруживающіе одинаковое уменьшеніе упругости паровъ, должны также показывать одинаковое пониженіе точки замерзанія. Численное отношеніе таково, что растворъ, упругость паровъ котораго на $\frac{1}{100}$ меньше, чѣмъ упругость чистой воды, замерзаетъ на $1,05^{\circ}$ ниже чистой воды.

Закономѣрности, которыя вынесены здѣсь для случая водныхъ растворовъ, не ограничиваются этими растворами; напротивъ, они имѣютъ общее значеніе для всякихъ жидкихъ растворовъ.

Химическія свойства воды. Процессы, обнаруживающіеся при дѣйствіи воды на другія вещества, съ одной стороны, опредѣляются тѣмъ, что вода является производнымъ кислорода и водорода, такъ что она можетъ дать начало другимъ кислороднымъ или водороднымъ соединеніямъ; съ другой стороны, вода можетъ соединяться съ веществами, не выделяя ни одной изъ своихъ составныхъ частей. Такія соединенія называютъ *гидратами*, отъ греческаго названія воды.

Изъ числа первыхъ реакцій мы уже познакомились съ нѣкоторыми, именно съ тѣми, которыя веди къ образованію водорода, причемъ вносимыя вещества соединялись съ кислородомъ. Процессы, при которыхъ, наоборотъ, выделяется водородъ и освобождается кислородъ воды, также извѣстны и будутъ рассмотрѣны поодѣлу.

Соединенія, образующіяся поглощеніемъ обоихъ элементовъ воды и называемыя гидратами, оказываются весьма разнообразнаго характера. Многія изъ нихъ допускаютъ обратное распленіе на свои составныя части; въ особенности благодаря повышенію температуры, изъ нихъ выделяется вода въ видѣ пара. Относительно такихъ гидратовъ обыкновенно допускаютъ, что они содержатъ въ себѣ воду, „какъ тыквовую“, въ противоположность соединеніямъ, которыя не отщепляютъ воды. Между тѣмъ, такой способъ выраженія не имѣетъ опредѣленнаго значенія (ср. стр. 39) и при болѣе тщательномъ изслѣдованіи оказывается, что между обоими классами соединеній существуетъ постепенный переходъ, причемъ нѣтъ гидраты по степени легкости образованія воды можно расположить въ одинъ непрерывный рядъ. Мѣриломъ этой легкости является упругость пара у такихъ веществъ при опредѣленной температурѣ. Къ болѣе детальному разсмотрѣнію этихъ отношеній мы перейдемъ поодѣлу.

Вода часто оказываетъ вліяніе на химическіе процессы также обѣими своими составными частями, т.-е. водородомъ и кислородомъ. Такъ какъ, въ силу только-что (стр. 132) указанныхъ причинъ, большинство химическихъ реакцій производится въ водномъ растворѣ, то во всѣхъ этихъ случаяхъ въ расчетъ входитъ также еще возможность химическаго взаимодействія съ водой.

Сущность его заключается въ томъ, что элементы воды при химическихъ процессахъ могутъ одновременно выделяться или присоединяться. Если веществу, содержащему кислородъ, доставляется водородъ, то оно можетъ или воспринимать водородъ, или же отдавать и кислородъ, причемъ послѣдній вмѣстѣ съ водородомъ выделяется въ формѣ воды. Равнымъ образомъ вещество, содержащее водородъ, при доступѣ кислорода можетъ обогатиться кислородомъ или становиться обѣдѣе водородомъ, причемъ въ первомъ случаѣ кислородъ просто поглощается, во второмъ—образуетъ съ водородомъ воду, которая выделяется.

Поглощеніе кислорода называютъ окисленіемъ, отплате его—возстановленіемъ. Но въ смыслѣ изложенныхъ разсужденій результатомъ

окисления, вмѣсто увеличенія кислорода, можетъ быть уменьшеніе водорода; точно также возстановленіе, вмѣсто потери кислорода, можетъ дать увеличеніе водорода. Въ водномъ растворѣ не всегда легко рѣшится, какой изъ двухъ возможныхъ случаевъ имѣетъ мѣсто. Поэтому слѣдуетъ условиться подъ возстановленіемъ въ данномъ случаѣ подразумѣвать также поглощеніе водорода, а подъ окисленіемъ,—потерю водорода. Въ такомъ двойномъ смыслѣ мы будемъ и въ дальнѣйшемъ употреблять эти выраженія.

Количественный составъ воды. Описанные на стр. 95 и 96 опыты, доказывающіе, что вода состоитъ изъ кислорода и водорода, при отсутствующемъ видоизмѣненіи могутъ служить также и для опредѣленія количественныхъ отношеній двухъ этихъ элементовъ. А именно здѣсь возникаетъ два вопроса: первый, касающійся отношенія вѣсовъ, и другой—отношенія объемовъ кислорода и водорода.

Вѣсовое отношеніе, знаніе котораго составляетъ важный моментъ въ химіи, впервые было точно измѣрено (Берцелиусомъ и Дюлонгомъ въ 1819 г.) слѣдующимъ образомъ. Въ стеклянной трубкѣ находилось ввѣшенное количество окиси мѣди, т.е. соединенія кислорода съ мѣдью. Надъ окисью мѣди при нагреваніи пропускался чистый сухой водородъ. Вслѣдствіе этого, образовалась вода, а въ трубкѣ осталась мѣдь, которая въ свою очередь была взвѣшена. Вода тщательно собиралась, причѣмъ слѣды ея въ видѣ пара задерживались хлористымъ кальціемъ (стр. 85) и въ свою очередь взвѣшивалась. Отсюда получались слѣдующія данныя.

Вѣсъ кислорода въ образовавшейся водѣ равняется потерѣ вѣса въ окиси мѣди, которая отдала свой кислородъ для образованія воды. На основаніи закона сохраненія вѣсовъ, вѣсъ водорода равняется вѣсу образовавшейся воды минусъ вѣсъ заключающагося въ ней кислорода. Отсюда получается отношеніе, въ которомъ оба элемента соединяются при образованіи воды.

Вслѣдствіи эти опыты многократно повторялись и варьировались. Они привели къ слѣдующему отношенію:

кислородъ 0,8881
водородъ 0,1119.

Въ то время, когда Берцелиусъ и Дюлонгъ производили свои опыты, нельзя было еще рассчитывать на достаточную точность при непосредственномъ взвѣшиваніи газовъ и образующейся изъ нихъ воды, потому что газы, благодаря ихъ малой плотности, изъ всѣхъ веществъ наименѣе точно взвѣшиваются. Въ новѣйшее время Морсеемъ былъ произведенъ и этотъ опытъ въ большомъ масштабѣ съ безукоризненною точностью и полученъ результатъ, вполне согласный съ вышеприведеннымъ отношеніемъ.

Объемное отношеніе кислорода и водорода. Изъ найденнаго вѣсового отношенія, въ которомъ кислородъ и водородъ соединяются въ воду, получается отношеніе объемовъ, если вѣсъ газовъ помножить на протяженность или раздѣлить на плотность. Вычисленіе даетъ слѣдующее:

1 гр. водорода при нормальныхъ условіяхъ занимаетъ объемъ 11,111 к. с.;
0,1119 гр., следовательно, 1243 куб. сант.,
1 гр. кислорода при нормальныхъ условіяхъ занимаетъ объемъ 699,84 к. с.;
0,8881 гр., следовательно, 621 куб. сант.

Но два числа 1243 и 621 сант. въ точности относятся, какъ 2 : 1, т.-е. двѣ части по объему водорода и одна часть по объему кислорода соединяются для образованія одной объемной части воды.

Сейчасъ же возникаетъ вопросъ относительно объемнаго отношенія образовавшагося водяного пара. На стр. 121 продолжительность водяного пара оказывается 1243; такъ какъ предыдущій расчетъ опредѣляетъ объемы тѣхъ количествъ кислорода и водорода, которые содержатся въ 1 гр. воды, то оказывается, что образовавшаяся вода въ формѣ паровъ занимаетъ тотъ же самый объемъ, который прежде занималъ потребленный для этого водородъ. Такимъ образомъ, въ итогѣ отношенія объемовъ представляются слѣдующими:

	двѣ части по объему водорода
и	одна часть по объему кислорода
даютъ	двѣ части по объему водяного пара.

Это вычисленіе прежде всего произведено для нормальнаго состояніи трехъ газообразныхъ веществъ, т.-е. для одной атмосферы давленія и 0° температуры. Но такъ какъ отношеніе объемовъ двухъ какихъ угодно количествъ газовъ всегда остается тѣмъ же самымъ, какъ бы ни измѣнялось общее давленіе и общая температура, то эти соотношенія применимы также къ другимъ давленіямъ и температурамъ, следовательно, оно имѣетъ общее значеніе.

Разложеніе воды. Въ существованіи этого важнаго соотношенія можно наглядно убѣдиться, если разложить воду на ея элементы и измѣрить ихъ объемы. Такое разложеніе воды происходитъ легче всего съ помощью электрическаго тока. Если черезъ воду пропустить токъ достаточного напряженія и силы, то въ мѣстахъ вхожденія и выходящія тока въ жидкости выдѣляются обѣ составныя части въ формѣ безцвѣтныхъ газовъ. Въ одномъ изъ нихъ легко признать кислородъ, потому что онъ воспламеняетъ тлѣющую лучинку; другой—горѣнія не поддерживаетъ, но на воздухѣ можетъ быть выжженъ, и горитъ блѣднымъ пламенемъ; это, следовательно, водородъ.

Процессъ при разложеніи воды электрическимъ токомъ состоитъ въ слѣдующихъ явленіяхъ. Между тѣмъ какъ извѣстно, что черезъ металлы токъ проходитъ, не вызывая въ проводникѣ никакого другаго измѣненія, кромѣ того, что послѣдній болѣе или менѣе нагревается, существуетъ другой классъ проводниковъ, которые относятся существенно иначе. Правда, и въ нихъ происходитъ нагреваніе, которое зависитъ отъ сопротивленія совершенно такъ же, какъ у металлическихъ проводниковъ или проводниковъ перваго класса. Но, кромѣ того, проводники втораго класса представляютъ ту особенность, что въ нихъ токъ не можетъ передвигаться безъ одновременнаго передвиженія веществъ. И

при томъ известныя вещества идутъ согласно току или по направлению движенія положительнаго электричества; другія движутся въ противоположномъ направленіи. Оба движенія совершаются всегда одновременно и оказываются, какъ показалъ Фарадей (1833), пропорціональными силѣ тока, т. е. количеству проходящаго электричества.

До тѣхъ поръ, пока токъ идетъ внутри проводника второго класса, это обстоятельство не обуславливаетъ замѣтнаго различія относительно процессовъ, какъ мы ихъ знаемъ у проводниковъ перваго класса. Но если токъ входитъ изъ проводника второго класса въ проводникъ перваго класса, въ которомъ онъ движется, не перенося съ собою веществъ, то на границахъ обоихъ проводниковъ должно совершаться накопленіе принесенныхъ веществъ, и эти вещества видѣются.

Такъ, въ водѣ водородъ движется съ положительнымъ электричествомъ, кислородъ съ отрицательнымъ. Тамъ, гдѣ выходитъ положительное электричество, или на *катодъ*, собирается поэтому водородъ; тамъ, гдѣ онъ входитъ, или гдѣ отрицательное электричество выходитъ, на *анодъ*, собирается кислородъ.

Такимъ образомъ, чтобы произвести электрическимъ токомъ разложеніе воды или *электролизъ*, нужно помѣстить воду между двумя металлическими проводниками, являющимися посредниками при прохожденіи тока. Смотря по цѣлямъ, которыя преслѣдуются, соотвѣтствующіе аппараты построены различно. Одинъ такой аппаратъ, служащій, главнымъ образомъ, для демонстраціи процессовъ электролиза, изображенъ на рис. 56.

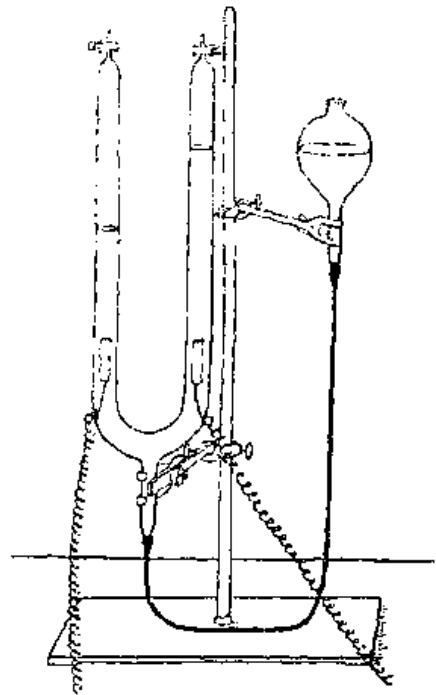


Рис. 56.

Вода ¹⁾ находится въ *u*-образной трубкѣ, колѣна которой довольно длинны и вверху закрываются кранами. Въ нижней части трубки на впадинахъ платиновыхъ проволоочкахъ вставлены двѣ пластинки изъ одного и того же металла, черезъ которыя въ жидкость пропускается электрическій токъ. На этихъ пластинкахъ выдѣляется съ одной стороны кислородъ, съ другой—водородъ, и образовавшіеся газы поднимаются въ колѣнахъ трубки и собираются подъ кранами. Вытѣсненная

¹⁾ Для производства опыта пользуются не чистой водою, но слабымъ растворомъ серной кислоты или йюкаго сахара. Причиной этого и болѣе подробное разъясненіе электролитическихъ процессовъ будутъ сообщены позднѣе.

вода уходитъ черезъ третью трубку, припаянную снизу, и черезъ каучуковый рукавъ въ боковой запасный сосудъ, который можно помѣщать на какой угодно высотѣ. Затѣмъ, пропустивши только въ теченіе нѣсколькихъ минутъ и собравши достаточное количество газа, можно замѣтить слѣдующее обстоятельство.

Выдѣлившіеся газы занимаютъ не одинаковый объемъ. Напротивъ, одинъ оказывается въ большемъ количествѣ, и, произведя измѣреніе, находятъ, что объемъ одного вдвое больше другого.

Меньшее количество газа состоитъ изъ кислорода, который можно узнать съ помощью гашущей лучины.

Другой газъ, занимающій двойной объемъ, можно зажечь; онъ горитъ безцвѣтнымъ пламенемъ и при болѣе тщательномъ изслѣдованіи оказывается водородомъ.

Объемный законъ соединеній газовъ. Если принять во вниманіе замѣчательно простое отношеніе, съ которымъ мы только-что встрѣтились при соединеніи газовъ, водорода и кислорода, тотчасъ же возникаетъ вопросъ, не имѣемъ ли мы здѣсь дѣло съ болѣе общимъ закономъ? Послѣ того, какъ первое соотношеніе было установлено Гей-Люссакомъ и Румбольтомъ (1805), первый изъ нихъ поставилъ себя тотчасъ же болѣе общій вопросъ и (1808) отвѣтилъ на него въ такомъ смыслѣ, что *все газы, вступающіе между собой въ химическое взаимодѣйствіе, соединяются въ объемныхъ отношеніяхъ, выражающихся цѣлыми числами.* Слѣдовательно, если какіе-нибудь газы A_1, A_2, A_3, \dots вступаютъ между собой въ химическое взаимодѣйствіе и образуютъ газы B_1, B_2, B_3, \dots , то объемы реагирующихъ количествъ газовъ можно представить слѣдующимъ уравненіемъ.

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \dots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \dots,$$

гдѣ m_1, m_2, m_3, \dots и n_1, n_2, n_3, \dots цѣлыя, и притомъ, большей частью *малыя* цѣлыя числа.

Слѣдовательно, газы дѣйствуютъ другъ на друга въ простыхъ рациональныхъ отношеніяхъ объемовъ, и получающіеся газы показываютъ также простые объемныя отношенія къ исходнымъ веществамъ.

Представимъ себѣ, что одинъ изъ реагирующихъ газовъ удалить изъ общаго количества, тогда отъ этого отношеніе другихъ не измѣнится. Слѣдовательно, выраженный законъ долженъ также имѣть силу, если одно или нѣсколько изъ числа образовавшихся веществъ при температурѣ опыта не имѣетъ больше газообразной формы, но выдѣляется въ твердомъ или жидкомъ видѣ. Поэтому мы можемъ расширить положеніе въ такомъ смыслѣ:

Если при какихъ-нибудь химическихъ процессахъ появляется или исчезаетъ нѣсколько газовъ, то это происходитъ всегда въ простыхъ отношеніяхъ объемовъ.

Законъ соединительныхъ вѣсовъ*). Только-что изложенными законами не исчерпывается рядъ заключеній, которые можно вывести изъ

*) Въ нашихъ учебникахъ этотъ законъ называется закономъ Лавуа, и потому „соединительный вѣсъ“ соответствуетъ лавуому вѣсу. Тамъ какъ законъ

закона объемовъ въ соединеніяхъ газовъ. Очевидно, было бы произвольно, признать законъ только къ такимъ веществамъ, которыя оказываются газообразными при обыкновенной температурѣ. Дѣло въ томъ, что разъ всѣ газы отъ измѣненія давленія и температуры измѣняютъ свой объемъ въ одинаковомъ отношеніи, то законъ объемовъ имѣетъ силу для какихъ угодно (соответственныхъ) давленій и температуръ. Поэтому можно представить себѣ температуру настолько высокой и давленіе настолько малымъ, что всѣ вещества будутъ газообразными; въ такомъ случаѣ законъ объемовъ получилъ бы значеніе для всѣхъ химическихъ процессовъ.

Повидимому, напрасный трудъ—развѣщать заключенія для такого состоянія, которое нельзя воспроизвести экспериментально, и только-что выведенное заключеніе не имѣло бы даже особеннаго значенія, если бы имъ нельзя было воспользоваться для дальнѣйшаго вывода, который доступенъ непосредственной проверкѣ.

Представимъ себѣ нѣсколько газообразныхъ веществъ, измѣренныхъ одинаковыми объемами при одной и той же температурѣ и одномъ и томъ же давленіи. Если затѣмъ произошли химическіе процессы между какими-нибудь изъ этихъ веществъ, то количества, которыя реагируютъ другъ съ другомъ, можно будетъ выразить къ этимъ объемамъ, такъ какъ всегда расходуется такое число такихъ объемовъ каждаго газа, а также иновъ образуется такое число такихъ объемовъ новыхъ веществъ.

Но каждый изъ этихъ объемовъ представляетъ вполне определеннй вѣсъ соответствующаго вещества, который пропорціоналенъ плотности этого вещества въ газообразной формѣ. Отсюда слѣдуетъ, что для каждаго газообразнаго вещества можно указать определенный вѣсъ, который обладаетъ такимъ свойствомъ, что вѣсовыя отношенія этихъ веществъ во всевозможныхъ химическихъ соединеніяхъ выражаются этимъ определеннымъ вѣсомъ или рациональнымъ кратнымъ его. Это число пропорціонально плотности газообразнаго вещества.

Въ виду того, что, какъ сейчасъ размынено, нельзя указать границу газообразныхъ веществъ, заключеніе слѣдуетъ распространить на всѣ вещества. Если только-что указанный вѣсъ назвать *соединительнымъ вѣсомъ*, то можно выставить слѣдующее положеніе:

Для каждаго вещества можно найти соединительный вѣсъ. Всѣ химическіе процессы между веществами происходятъ въ вѣсовыхъ отношеніяхъ, которыя можно представить соединительными вѣсами или рациональными кратными ихъ.

Такое громадное расширеніе закона, сначала доказаннаго для сравнительно небольшого числа веществъ, существующихъ въ газообразномъ состояніи, естественно требуетъ детальной проверки. Эту работу прежде всѣхъ изслѣдователей предпринялъ Берцелиусъ (1810 и слѣд.). Въ результатѣ оказалось, что законъ соединительныхъ вѣсовъ на самомъ дѣлѣ имѣетъ общее значеніе. Онъ оказывается основнымъ коли-

наемъ исторически тѣсно связанъ съ учепіемъ объ атомахъ, очень легко усваивается и понимается при помощи атомнаго ученія, то намъ казалось, что широкое пользованіе этими терминами противорѣчиво бы общему духу этой книги. *Пер.*

чественнымъ закономъ химіи, и опредѣляемая имъ числа, т.-е. соединительные вѣса, являются истинными единицами химической математики.

Слѣдуетъ еще замѣтить, что соединительные вѣса выражаютъ *числа отношений*, такъ какъ вѣсъ выборъ объемной единицы, по которой сравниваются газы, былъ произвольнымъ. Вопросъ относительно единицы соединительныхъ вѣсовъ или относительно произвольнаго числа, къ которому приходится отнести другія, можетъ быть выясненъ подробнѣе лишь познѣе. Здѣсь достаточно указать, что въ качествѣ такой относительной величины принято для кислорода число 16.

Затѣмъ, нужно еще принять въ соображеніе слѣдующее. Прежде всего мы представляемъ себѣ, что соединительные вѣса элементовъ установлены. Теперь, элементы могутъ вступать въ соединенія, которыя въ свою очередь могутъ входить въ соединенія другъ съ другомъ и съ другими элементами. Слѣдовательно, и каждому сложному веществу принадлежитъ соединительный вѣсъ. Такъ какъ законъ объемнаго отношенія газовъ приложимъ и къ соединеніямъ сложныхъ веществъ, то, въ силу закона сохранения вѣса, ихъ соединительный вѣсъ равенъ суммѣ соединительныхъ вѣсовъ элементовъ или рачіональному кратному его. Естественно, что значенія соединительныхъ вѣсовъ сложныхъ веществъ слѣдуетъ выбирать такимъ образомъ, чтобы они никогда не выходили меньше суммы соединительныхъ вѣсовъ элементовъ, чтобы не пришлось считатьъ ихъ дробями соединительныхъ вѣсовъ элементовъ.

Соединительный вѣсъ водорода. Чтобы выбрать значеніе для водорода, можно просто принять соединительный вѣсъ пропорціональнымъ плотности газа, такъ, чтобы одинаковые объемы газовъ содержали также одинаковые соединительные вѣса. Тогда на основаніи отношенія плотностей (стр. 86) соединительный вѣсъ водорода нужно будетъ положить равнымъ 1,008, если у кислорода онъ равенъ 16.

Но возникаетъ затрудненіе, если принять во вниманіе образованійей продуктъ—воду. Если стать на ту точку зрѣнія, что соединительный вѣсъ долженъ быть прямо пропорціоналенъ плотности газа, то для соединительнаго вѣса воды на основаніи числа въ стр. 121 получается значеніе 9,008. Такимъ образомъ, соединительный вѣсъ воды не былъ бы равенъ суммѣ соединительныхъ вѣсовъ ея элементовъ, но только половинѣ ея.

Слѣдовательно, нельзя принять соединительные вѣса просто пропорціональнымъ плотностямъ газовъ или нормальнымъ вѣсамъ (стр. 87), не впадая въ противорѣчіе. Для устранения этихъ противорѣчій въ періодъ развитія химіи изыскивались различные пути; общепризнаннымъ въ настоящее время является слѣдующій: *соединительные вѣса опредѣляются такимъ образомъ, чтобы въ нормальныхъ вѣсахъ всегда было целое число (но дробное) соединительныхъ вѣсовъ.*

Если положить нормальный вѣсъ газообразнаго кислорода, какъ было, равнымъ 32, водорода—2,016, то для водяного пара нужно будетъ принять его равнымъ 18,016, какъ это вытекаетъ изъ данныхъ плотности (стр. 121). Если, съ другой стороны, положить *соединительный вѣсъ* кислорода равнымъ 16, водорода—1,008, тогда можно удовлетворить только-что указанному требованію. Въ нормальномъ вѣсѣ газообразнаго

кислорода въ такомъ случаѣ заключается два, у водорода также два соединительныхъ вѣса элемента, тогда какъ въ водянномъ парѣ находятся два соединительныхъ вѣса водорода и одинъ—кислорода, сумма которыхъ равняется соединительному вѣсу воды. У этого вещества, следовательно, нормальный вѣсъ и соединительный вѣсъ совпадаютъ.

Оказалось, что только-что сдѣланный выборъ удовлетворяетъ также составу вѣсъ другихъ соединеній, въ которыхъ содержится водородъ или кислородъ. Ни одно изъ этихъ безчисленныхъ веществъ не давало нормального вѣса, въ которомъ было бы меньше 16 частей кислорода или 1,008 частей водорода.

Соединительные вѣса элементовъ. Опредѣляя, сколько каждаго элемента соединяется съ соединительнымъ вѣсомъ или 16 частями кислорода, получаютъ соединительный вѣсъ этого элемента.

Разумѣется, нѣтъ необходимости допускать, что съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ кислорода всегда соединяется также только одинъ соединительный вѣсъ другихъ элементовъ, но, какъ и при водородѣ, могутъ найтись основанія, позволяющія признать лучшимъ другія допущенія. Такихъ основаній на самомъ дѣлѣ оказывается очень много, но такъ какъ они выносятся при болѣе подробномъ знакомствѣ съ химическими отношеніями элементовъ, то разъясненіе ихъ сдѣлаетъ отложити, а здѣсь прямо привести результаты.

Затѣмъ другіе элементы не всѣ обладаютъ способностью давать съ кислородомъ соединенія, хотя большинство даетъ такія соединенія, а также невозможно точно изслѣдовать или анализировать составъ кислородныхъ соединеній нѣкоторыхъ элементовъ, такъ что возникаетъ вопросъ, какъ въ этихъ случаяхъ опредѣлить соединительный вѣсъ?

Здѣсь явится на помощь данное на стр. 139 опредѣленіе соединительнаго вѣса. Дѣло въ томъ, что эти числа имѣютъ значеніе не только для соединеній съ кислородомъ, но и для вѣсъ соединеній элементовъ между собой. Такимъ образомъ, если установлено, что элементъ *B* соединяется съ кислородомъ такимъ образомъ, что на 16 гр. кислорода приходится *b* гр. элемента и опредѣлено для третьяго элемента *C* количество *c*, которое можетъ связываться съ *b* гр. *B*, то число *c* представляеть соединительный вѣсъ элемента *C*.

Вообще, вѣсъ какаго нибудь элемента, который можетъ соединяться съ соединительнымъ вѣсомъ другаго элемента, отнесеннымъ къ кислороду=16, равняется вѣсу соединенія этого втораго элемента.

Очевидно, пользуясь этимъ положеніемъ, соединительный вѣсъ одного и того же элемента можно опредѣлить весьма различнымъ образомъ и при посредствѣ совершенно различныхъ элементовъ. Такъ это и было на самомъ дѣлѣ и соединительные вѣса, опредѣленные такимъ различнымъ образомъ, оказывались всегда одинаковыми въ предѣлахъ погрѣшности опыта. Въ этихъ изслѣдованіяхъ лежитъ крайне важное подтвержденіе закона соединительныхъ вѣсовъ.

Прилагаемая таблица заключаетъ перечень соединительныхъ вѣсовъ элементовъ, поскольку они известны съ нѣкоторою точностью, а именно съ такою, что послѣдняя цифра можетъ быть не вѣрна меньше чѣмъ на половину единицы.

Таблица соединительныхъ весовъ элементовъ.

1. Азотъ	N = 14,04	39. Неодинъ	Nd = 143,6
2. Алюминій	Al = 27,1	40. Неонъ	Ne = 20
3. Аргонъ	A = 39,9	41. Никкель	Ni = 58,7
4. Барій	Ba = 137,4	42. Ниобій	Nb = 94,2
5. Бериллій	Be = 9,1	43. Олово	Su = 118,5
6. Боръ	B = 11,0	44. Осмій	Os = 191
7. Бромъ	Br = 79,96	45. Палладій	Pd = 106
8. Ванадій	Vd = 51,2	46. Платина	Pt = 194,8
9. Висмутъ	Bi = 208,5	47. Прасеодимъ	Pr = 140,5
10. Водородъ	H = 1,008	48. Родій	Rh = 103,0
11. Вольфрамъ	W = 184	49. Ртуть	Hg = 200,3
12. Гадолиній	Gd = 156	50. Рубидій	Rb = 85,4
13. Галлій	Ga = 70	51. Рутеній	Ru = 101,7
14. Гелій	He = 4	52. Самарій	Sa = 150
15. Германій	Ge = 72	53. Свинецъ	Pb = 206,9
16. Железо	Fe = 56,0	54. Селенъ	Se = 79,1
17. Золото	Au = 197,2	55. Серебро	Ag = 107,93
18. Индій	In = 114	56. Скандій	Sc = 44,1
19. Иридій	Ir = 193,0	57. Стронцій	Sr = 87,6
20. Иттербій	Yb = 173	58. Сурьма	Sb = 120
21. Иттрий	Y = 89	59. Сѣра	S = 32,06
22. Йодъ	I = 126,85	60. Таллій	Tl = 204,1
23. Кадмій	Cd = 112	61. Танталъ	Ta = 183
24. Калий	K = 39,15	62. Телуръ	Te = 127
25. Кальцій	Ca = 40	63. Титанъ	Ti = 48,1
26. Кислородъ	O = 16,00	64. Торій	Th = 232,5
27. Кобальтъ	Co = 59,0	65. Туллій	Tu = 171
28. Кремній	Si = 28,4	66. Углеродъ	C = 12,00
29. Криптонъ	Kr > 45	67. Уранъ	U = 239,5
30. Ксенонъ	X > 65	68. Фосфоръ	P = 31,0
31. Лантанъ	La = 138	69. Фторъ	F = 19,0
32. Литій	Li = 7,03	70. Хлоръ	Cl = 35,45
33. Магній	Mg = 24,36	71. Хромъ	Cr = 52,1
34. Марганецъ	Mn = 55,0	72. Цезій	Cs = 133
35. Молибденъ	Mo = 96,0	73. Церій	Ce = 140
36. Мышьякъ	As = 75,0	74. Цинкъ	Zn = 65,4
37. Мѣдь	Cu = 63,6	75. Цирконій	Zr = 90,7
38. Натрій	Na = 23,05	76. Эрбій	Er = 166

Обзоръ этой таблицы показываетъ, что соединительные веса изменяются въ очень широкихъ предѣлахъ; они идутъ отъ 1 до 240; но въ этихъ предѣлахъ они распределены довольно равномерно.

Далѣе на таблицѣ бросается въ глаза соединительный весъ водорода, который такъ близко подходит къ единицѣ, но въ то же время

въ точности не равняется ей. Это имѣеть слѣдующее историческое основаніе. Первоначально соединительные вѣсы опредѣляли, принимая водородъ за единицу. Но такъ какъ лишь очень немногіе элементы способны давать соединенія съ водородомъ, то приходилось для опредѣленія ихъ соединительныхъ вѣсовъ прибѣгать только-что описанный косвенный методъ. Дѣлали это, опредѣливши соединительный вѣсъ кислорода по отношенію къ водороду = 1, и затѣмъ всѣ другіе элементы черезъ посредство ихъ кислородныхъ соединеній относили къ найденному такимъ образомъ для кислорода числу, которое оказалось равнымъ 16. Для такихъ элементовъ, у которыхъ нельзя было изслѣдовать соединенія съ кислородомъ, измѣренія были сдѣланы черезъ посредство элементовъ, для которыхъ соединительный вѣсъ былъ измѣренъ по отношенію къ кислороду, но не къ водороду. Кислородъ, слѣдовательно, оказался на практикѣ основаніемъ *всѣхъ* соединительныхъ вѣсовъ, а водородъ былъ выбранъ для этого только формально, потому что его соединительный вѣсъ оказался наименьшимъ.

Но въ недавнее время открыли, что отношеніе 1 : 16,00 водорода къ кислороду было опредѣлено довольно ошибочно и что въ дѣйствительности оно равно 1,000 : 15,88 или 1,008 : 16,00. Представилась шибора, какое изъ этихъ двухъ отношеній удержатъ, и вопросъ рѣшенъ въ пользу второго. Существеннымъ основаніемъ для этого было то, что число 16 для кислорода въ дѣйствительности всегда составляло соответственно основу всѣхъ опредѣленій и вычисленій съ соединительными вѣсами. Такимъ образомъ, измѣнивши число 16 на 15,88, пришлось бы мѣнять всѣ относимыя къ нему числа, тогда какъ удержавши для кислорода число 16 и измѣнивши только для водорода 1 на 1,008, не требовалось производить такого рода перечисленія другихъ чиселъ, такъ какъ было выбрано значеніе только для самого водорода. Такимъ образомъ, на будущее время число 16 было положено въ основу соединительныхъ вѣсовъ другихъ элементовъ.

Точность закона соединительныхъ вѣсовъ. Такъ какъ законъ газовъ оказывается лишь предѣльнымъ закономъ (стр. 88), а на немъ мы выше обосновали законъ соединительныхъ вѣсовъ, то должны явиться вопросы, какую степень точности имѣеть этотъ законъ, и не слѣдуетъ ли, скажемъ, и его считать также лишь предѣльнымъ закономъ?

Опытъ показалъ, что законъ соединительныхъ вѣсовъ въ такой же *мѣрѣ точенъ, какъ и законъ сохранения вѣса*, т.-е. что предѣлъ его точности пока еще не найденъ.

Это находится въ связи съ тѣмъ обстоятельствомъ, что законъ соединительныхъ вѣсовъ остается дѣйствительнымъ, имѣемъ ли мы дѣло съ газами или веществами въ какомъ угодно агрегатномъ состояніи. *Выводъ* этого закона изъ закона объемовъ сдѣлавъ ради наглядности, а его фактическое обоснованіе послѣдовало путемъ химическаго анализа, черезъ опредѣленіе вѣса.

Химическіе знаки и формулы. Такъ какъ всѣ сложные вещества можно представить какъ соединенія элементовъ, то возможно составъ ихъ обозначать кратко, указывая тѣ элементы, изъ которыхъ они образовались. Это обозначеніе дѣлается очень просто, если для элемен-

товъ употребляютъ не самыя названія, но сокращенные, легко понимаемые знаки.

Такого рода приемъ употребляется почти съ тѣхъ самыхъ поръ, какъ были написаны первыя химическія сочиненія, ибо уже въ древнѣйшихъ обозначеніяхъ алхимиковъ важнѣйшія изъ встрѣчающихся веществъ указаны особыми символами и употребленіе такого языка символовъ проходитъ черезъ все развитіе научной химіи. Однако прочную форму приобрѣли эти крайне разнообразныя попытки только послѣ того, какъ были открыты законы соединительныхъ вѣсовъ, и послѣ того, какъ Верцеліусъ предложилъ чрезвычайно простой и цѣлесообразный приемъ для установки символовъ.

Между тѣмъ какъ всѣ прежніе символы выбирались болѣе или менѣе произвольно и не представляли никакой опоры въ смыслѣ запоминанія, Верцеліусъ производилъ ихъ отъ названія самихъ элементовъ, вводя ихъ начальныя буквы въ качествѣ знаковъ элементовъ; въ основу онъ положилъ сокращенія латинскихъ или греческихъ названій. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда нѣсколько элементовъ начинаются одинаковыми буквами, на помощь берется еще вторая, характерная буква.

Такимъ образомъ получились знаки, указанные въ таблицѣ на стр. 142.

Если въ прежнія времена такіе знаки имѣли лишь качественное значеніе, законъ соединительныхъ вѣсовъ далъ возможность придать имъ еще и количественный смыслъ, потому что подъ знакомъ каждаго элемента подразумѣвается *соединительный вѣсъ* его. Знакъ кислорода O означаетъ поэтому не только этотъ элементъ, но и 16 вѣсовыхъ его частей.

Такъ какъ соединенія между элементами происходятъ только соответственно соединительнымъ вѣсамъ и цѣлымъ кратнымъ числамъ ихъ, то для указанія качественного и количественнаго состава соединенія требуется написать только знаки данныхъ элементовъ и факторы, на которые слѣдуетъ помножить соединительный вѣсъ каждаго отдѣльнаго элемента. Для удобства приняты за обыкновеніе писать факторы около знаковъ элемента на мѣстѣ показателя или индекса. Составъ воды изъ двухъ соединительныхъ вѣсовъ водорода и одного вѣса кислорода пишуть поэтому въ видѣ H^2O или H_2O , причемъ, обыкновенно, опускаютъ факторъ единицу.

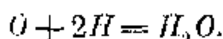
Эта формула выражаетъ, что вода образуется изъ $2 \times 1,008$ вѣсовыхъ частей водорода и $1 \times 16,000$ вѣсовыхъ частей кислорода и заключается въ себѣ только эти и никакихъ другихъ элементовъ.

У веществъ, для которыхъ можно опредѣлить плотность газа и нормальный вѣсъ, кромѣ того, обыкновенно пишутъ формулы такъ, чтобы онѣ выражали нормальный вѣсъ обозначаемаго вещества. Такъ какъ соединительные вѣса элементовъ принципиально выбраны такъ, что въ нормальномъ вѣсѣ содержится цѣлое число соединительныхъ вѣсовъ, то это всегда удастся выполнить, не прибѣгая къ дробямъ соединительнаго вѣса. Поэтому такія формулы позволяютъ вывести еще и плотность газа, которая равняется нормальному вѣсу.

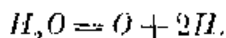
Химическія уравненія. На основаніи законовъ сохраненія вѣса и сохраненія вида (стр. 59), химическіе процессы можно писать въ формѣ

уравнений, въ которыхъ вещества выражаются своими знаками. Для указанныхъ закона обуславливаютъ то, что, во-первыхъ, *вѣса*, стояща по обѣ стороны химическаго уравненія, должны быть одинаковыми, а во-вторыхъ, на каждой сторонѣ уравненія *должны находиться одни и тѣ же элементы въ одинаковомъ числѣ соединительныхъ вѣсовъ*. Напротивъ, характеръ взаимнаго соединенія элементовъ можетъ быть различенъ.

Напримѣръ, образованіе воды изъ кислорода и водорода будетъ выражаться слѣдующимъ уравненіемъ:

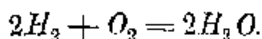


Обычно уравненія пишутъ такимъ образомъ, что исходныя вещества стоятъ съ лѣвой стороны, а образовавшіяся въ процессѣ — съ правой. Такъ какъ при очень высокой температурѣ вода распадается на свои элементы, то можно было бы этотъ процессъ написать въ обратномъ порядкѣ:



Какъ видно, если въ реакціи участвуетъ нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ разсматриваемыхъ веществъ, то соответствующіе факторы пишутъ *передъ* формулой, тогда какъ факторы элементовъ, которые *въ соединеніи* входятъ въ нѣсколькихъ соединительныхъ вѣсахъ (какъ водородъ), пишутся на мѣстѣ индекса (стр. 144).

Если хотѣть, какъ это очень часто бываетъ, при помощи формулы выразить въ то же самое время и нормальный вѣсъ указанныхъ веществъ, тогда приходится большей частью писать уравненіе въ нѣсколько измѣненномъ видѣ. Нормальный вѣсъ водорода и кислорода содержитъ въ себѣ по два соединительныхъ вѣса элементовъ; поэтому мы можемъ написать:



Такое уравненіе, соответственно значенію нормальнаго вѣса, позволяетъ въ то же самое время опредѣлить объемныя отношенія участвующихъ газовъ; предыдущее уравненіе прямо показываеъ, что одинъ объемъ кислорода и два объема водорода даютъ два объема водяного пара.

Формулы, означающія нормальные вѣса, пока не отличаются какимъ-нибудь знакомъ отъ тѣхъ, гдѣ должны указываться только соединительные вѣса. Эту неполноту слѣдуетъ отмѣтить. Вообще же въ нашей книгѣ будутъ писаться нормальные вѣса, гдѣ таковыя извѣстны.

Атомистическая гипотеза. Для выраженія тѣхъ простыхъ и многообъемлющихъ законовъ, которымъ подчиняются вѣсовые и объемныя отношенія химическихъ соединеній, уже со времени ихъ перваго открытія употребляется гипотетическое представленіе, которое даетъ возможность въ удобной наглядной формѣ изображать фактическія отношенія, и поэтому имѣетъ большое значеніе для цѣлей изученія и изслѣдованія. По этой причинѣ эта умозрительная гипотеза положена въ основу всюду въ химіи, такъ что результаты химическаго изслѣдованія

излагаются почти исключительно на соответствующемъ языкѣ, и уже по этой причинѣ знакомство съ гипотезой является неизбежнымъ.

* Гипотеза вообще составляетъ *вспомогательное средство представленія*. Некоторые явленія вѣшняго міра такъ хорошо намъ знакомы по безпрестанному опыту, что мы съ большою вѣроятностью понимаемъ ту связь, которая существуетъ между ними. Если теперь мы находимъ новый познаваемый классъ явленій, то мы несколько стараемся отыскать въ нихъ сходство съ известными. Если намъ удалось отыскать такое сходство, то мы выигрываемъ двойнѣй. Съ одной стороны, пользуясь сходствомъ, чрезвычайно легко запоминаемъ новые факты, съ другой—сходство даетъ намъ средство строить вѣроятныя предположенія объ отношеніи новыхъ явленій при такихъ условіяхъ, при которыхъ они еще совершенно не изслѣдованы.

* Группы такихъ сходныхъ и хорошо известныхъ явленій по отношенію къ менѣе известнымъ составляютъ основаніе гипотезы. Такъ какъ изъ всѣхъ явленій обыкновенно лучше всего знакомы намъ механическія, то значительное большинство гипотезъ представляютъ собой механическія аналогіи немеханическихъ явленій.

* И настоящая гипотеза носитъ тотъ же самый характеръ. Особенности вѣсовыхъ отношеній при химическихъ явленіяхъ „объясняютъ“ положительнымъ допущеніемъ механическаго свойства веществъ.

Это допущеніе состоитъ въ томъ, что всѣ вещества представляютъ себѣ состоящими изъ мельчайшихъ частичекъ или *атомовъ*. Атомы каждаго элементарнаго вещества одинаковы между собой и просты, но отличаются отъ атомовъ всякаго другого элемента. Атомы химическаго соединенія одинаковы между собой, но состоятъ изъ атомовъ тѣхъ элементовъ, черезъ взаимодействіе которыхъ образуется соединеніе.

Изъ этихъ допущеній непосредственно вытекаютъ законы химическихъ соединеній. Допускаемое тождество атомовъ или атомныхъ группъ, образующихъ опредѣленное вещество, наглядно поясняетъ положеніе объ опредѣленности свойствъ каждаго вещества. Допущеніе различія въ существѣ атомовъ различныхъ элементовъ наглядно объясняетъ непрерываемость элементовъ другъ въ друга, а допущеніемъ, что атомы элементовъ сохраняются въ соединеніяхъ и лишь иначе взаимно группируются для образованія отдѣльнаго атома соединенія, наглядно объясняется законъ связи производныхъ каждаго элемента.

На той же самой почвѣ находятъ себѣ наглядное объясненіе и количественные законы соединеній. Такъ какъ всѣ атомы опредѣленнаго элемента должны быть равны между собой, то равенство приходится допустить и для вѣса каждаго атома. Поэтому, если два или больше различныхъ атомовъ опредѣленнымъ образомъ связываются въ соединеніи, то числомъ и видомъ элементарныхъ атомовъ опредѣляются также вѣсовыя отношенія, въ которыхъ образуется соединеніе. Такъ какъ, въ концѣ-концовъ, всѣ соединенія разсматриваются, какъ комбинаціи соответствующихъ элементарныхъ атомовъ, то вѣсовыя отношенія ихъ вообще выражаются тѣми числами, которыя получаютъ множеніемъ вѣса каждаго рода атомовъ на число ихъ. Соединительный вѣсъ элемента въ этомъ представленіи получаетъ поэтому значеніе

нѣсь атома, и обозначеніе *атомный вѣсъ*, вмѣсто соединительный вѣсъ, вообще пользуется распространеніемъ.

* Въ указанномъ здѣсь объемѣ атомистическая гипотеза оказалась чрезвычайно полезнымъ вспомогательнымъ средствомъ въ изученіи и изслѣдованіи, потому что она сильно облегчаетъ пониманіе и примѣненіе общихъ законовъ. Но не слѣдуетъ увлекаться этой аналогіей между воображеніемъ и дѣйствительностью до такой степени, чтобы смѣшивать одно съ другимъ. Отношенія химическихъ процессовъ въ разсмотрѣнномъ до сихъ поръ объемѣ таковы, что какъ будто бы вещества состоятъ изъ атомовъ въ разлѣченномъ смыслѣ. Отсюда слѣдуетъ въ лучшемъ случаѣ *возможность*, что они, дѣйствительно, существуютъ, но не *вѣроятность*. Дѣло въ томъ, что невозможно доказать, что путемъ совершенно иного допущенія нельзя съ такой же полнотой вывести законы химическаго соединенія.

* Такимъ образомъ, не значитъ отрицать пользу атомистической гипотезы, если въ настоящее время допустить, что она есть наглядное представленіе фактическихъ отношеній въ цѣлесообразномъ и легко понимаемомъ изображеніи, но ни въ коемъ случаѣ не должна замѣнять дѣйствительныя отношенія. Поэтому всегда слѣдуетъ быть готовымъ къ тому, что рано или поздно дѣйствительность окажется иной, нежели позволяетъ ожидать изображеніе.

* Въ особенности когда какое-нибудь хорошо обоснованное воззрѣніе приводитъ къ противорѣчію съ атомистической гипотезой, не слѣдуетъ считать это воззрѣніе поэтому только ложнымъ. Вѣра, конечно, всецѣло можетъ лежать въ гипотезѣ.

Созданіе атомистической гипотезы въ изложенномъ здѣсь видѣ было сдѣлано Л. Дальтономъ въ 1805 году; провѣрка важнѣйшаго ея слѣдствія, т.-е. закона соединительныхъ вѣсовъ, произведена было Берцелиусомъ (стр. 139). Благодаря полному согласію съ опытомъ, атомистическая гипотеза приобрѣла большой авторитетъ и общее признаніе, такъ что она еще въ настоящее время почти исключительно господствуетъ въ химіи.

Даже изъ этой книгѣ по необходимости приходится не отступать отъ этого общаго обыкновенія. Впрочемъ, было бы несомнѣнно въ интересахъ науки соблюдать въ этомъ отношеніи большую осторожность, и поэтому здѣсь обращено вниманіе на то, чтобы формы выраженія атомистической гипотезы примѣнялись настолько экономно, насколько это только допускаетъ современный принятый языкъ.

Молекулярная гипотеза. Подобно вѣсовымъ законамъ при химическихъ процессахъ, законы объемовъ при взаимодействіи газообразныхъ веществъ подали поводъ къ механическимъ гипотезамъ, которыя сыграли въ развитіи химіи подобную же роль, хотя, правда, не столь значительную, какъ атомистическая гипотеза.

Такъ какъ газы соединяются въ равныхъ или кратныхъ объемахъ, то ближайшимъ допущеніемъ является то, что въ равныхъ объемахъ различныхъ элементарныхъ газовъ заключается одинаковое число атомовъ. Въ самомъ дѣлѣ, такое допущеніе было сдѣлано первоначально.

Но съ этимъ нельзя было согласовать того факта, что два объема водорода и одинъ объемъ кислорода даютъ два объема водяного пара. Потому что, пусть число атомовъ въ единицѣ объема равно N и принимая по существу дѣла, что и для водяного пара одинаковый законъ сохраняетъ силу, тогда изъ N атомовъ кислорода и $2N$ атомовъ водорода должно было бы образоваться $2N$ атомовъ воды, т.-е. въ каждой атомѣ воды должно бы заключаться полъ-атома кислорода.

Это не единственное затрудненіе этого рода; напротивъ, подобныя затрудненія возникали почти въ каждомъ случаѣ соединенія между газообразными веществами.

Чтобы избѣжать противорѣчій, принуждены были поэтому провести различіе между атомами и мельчайшими частичками газовъ. Если допустить, что послѣднія, называемыя частицами или *молекулами*, состоятъ изъ нѣсколькихъ атомовъ, тогда можно удовлетворительно представить объемныя отношенія газовъ.

Разборъ всѣхъ извѣстныхъ случаевъ показалъ, что здѣсь достаточно одного весьма простаго допущенія. Если въ элементарныхъ газахъ, напримеръ, въ кислородѣ и водородѣ, разсматривать молекулы состоящими каждая изъ *двухъ* атомовъ, то этимъ уже можно устранить противорѣчіе. У другихъ элементовъ нужны отчасти иныя допущенія, которыя въ свое время будутъ разсмотрѣны.

Согласно этому допущенію, въ равныхъ объемахъ различныхъ газовъ заключаетея одинаковое число не атомовъ, а молекулъ. Молекулы кислорода и водорода, какъ упомянуто, состоятъ каждая изъ двухъ атомовъ, и если N есть число молекулъ (не атомовъ) въ единицѣ объема, то получается слѣдующій расчетъ.

Одинъ объемъ кислорода содержитъ N молекулъ, слѣдовательно, $2N$ атомовъ; соединяясь съ двумя объемами водорода ($=4 N$ атомовъ), онъ образуетъ два объема водяного пара, въ которыхъ, такимъ образомъ, должно заключаться $2N$ молекулъ воды. Если принять, что каждая молекула воды состоитъ изъ одного атома кислорода и двухъ атомовъ водорода, то изъ наличнаго числа атомовъ можетъ образоваться какъ разъ $2N$ молекулъ водяного пара, и фактическія отношенія получаютъ правильное изображеніе.

Молекулярная гипотеза и ранже выведенное на почвѣ закона Гей-Люссака понятіе о нормальномъ вѣсѣ (стр. 86 и 140) находятся въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ атомистическая гипотеза къ понятію о соединительномъ вѣсѣ, и нормальный вѣсъ съ точки зрѣнія гипотезы является относительнымъ вѣсомъ молекулы или *молекулярнымъ вѣсомъ*. Потому что разъ допустить, что въ одинаковыхъ объемахъ различныхъ газовъ имѣется одинаковое число молекулъ, тогда вѣса различныхъ молекулъ должны относиться, какъ вѣса равныхъ объемовъ газовъ, т.-е. какъ плотности газовъ или ихъ нормальные вѣса.

Требованіе, чтобы нормальные вѣса выражались цѣлыми значеніями соединительныхъ вѣсовъ, пріобрѣтаетъ ту наглядную форму что въ молекулахъ не допускается дробныхъ частей атомовъ.

Названіе молекулярный вѣсъ пользуется всеобщимъ употребленіемъ, вмѣсто прежде развившагося понятія о нормальномъ вѣсѣ. Имъ

можно пользоваться также независимо от лежащей въ основѣ его гипотезы, если допустить въ настоящее время, что оно выражаетъ фактическое отношеніе, именно плотность газа.

Только-что изложенная гипотеза была выработана почти одновременно въ 1811 и 1812 гг. Авогадро и Амперомъ. Предположеніе, что въ равныхъ объемахъ газовъ содержится равное число молекулъ, иногда носитъ названіе закона Авогадро. Это ошибочно, потому что гипотеза никогда не можетъ быть закономъ. Она можетъ быть названа *постулатомъ* Авогадро. *Закономъ*, лежащимъ въ основѣ этихъ соображеній, составляетъ открытый Рей-Дюссакомъ законъ рациональныхъ отношеній объемовъ при реакціяхъ между газами.

Дѣйствіе натрія на воду. Изъ числа замѣненій, происходящихъ при взаимодействіи между водой и натріемъ (стр. 82), до сихъ поръ было разсмотрѣно только выдѣленіе водорода изъ воды. Теперь слѣдуетъ перейти къ изслѣдованію другихъ продуктовъ.

Прежде всего вода, служившая для реакціи, по виду оказывается неизмѣненной; продуктъ, образовавшійся изъ натрія, долженъ, слѣдовательно, растворяться въ водѣ и давать безцвѣтный растворъ. Но что имѣется нечто новое, можно судить по непріятному мыльному вкусу, который имѣетъ вода, и по способности оказывать такіа дѣйствія, какія не свойственны водѣ. Самое замѣтное изъ этихъ дѣйствій, это—измѣненіе нѣкоторыхъ красящихъ веществъ. Бумага, окрашенная *лакму-солъ* (краска, извлекаемая изъ лишавъ), тотчасъ же синеетъ, будучи смочена образовавшейся жидкостью. Воздушная бумага, содержащая въ себѣ искусственное красящее вещество *фенол-фталеинъ* и употребляемая электротехниками, какъ „полярный реагентъ“, для опредѣленія направленія электрическаго тока въ проводникѣ, окрашивается въ пурпурно-красный цвѣтъ, а бумага, окрашенная желтой растительной краской *куркумой*, становится краснойбурой.

Что происходитъ при этихъ измѣненіяхъ, можетъ быть разъяснено лишь позднѣе; на первое время они служатъ намъ въ качествѣ отличительнаго признака образовавшагося вещества.

Чтобы получить это вещество въ чистомъ видѣ, нужно удалить воду, въ которой оно растворено. Это дѣлаютъ, нагревая растворы до кипѣнія; тогда вода превращается въ паръ и улетучивается, между тѣмъ какъ растворенное вещество, которое не летуче, остается.

Этотъ приемъ, употребляемый вообще для полученія веществъ, находящихся въ растворѣ, если они не летучи или мало летучи, носитъ названіе *выпариванія*. Смотра по объему, въ которомъ производится операція, аппараты, употребляемые для этого, бываютъ различны; но все они сходны въ томъ, что имѣютъ форму, благодаря которой получается возможно большая поверхность испаряемой жидкости. Дѣло въ томъ, что скорость испаренія или количество жидкости, испаряющейся въ единицу времени, растетъ, при всѣхъ прочихъ равныхъ условіяхъ, пропорціонально испаряющей поверхности.

Бѣлый натръ. При выпариваніи раствора, образовавшагося дѣйствіемъ натрія на воду, получается бѣлое вещество, твердое при обыкновенной температурѣ, но оно легко плавится и снова растворяется

въ маломъ количествѣ воды съ разогрѣваніемъ. Это есть то самое вещество, которое служило при описанномъ на стр. 36 опытѣ горѣнія для улавливанія газообразныхъ и паробразныхъ продуктовъ горѣнія. Если немного этого вещества растворить въ водѣ, то жидкость обнаруживаетъ всѣ цѣльныя реакціи раствора, полученнаго дѣйствіемъ натрія на воду.

Что это вещество, кромѣ натрія, содержитъ къ себѣ кислородъ, вытекаетъ изъ того, что оно образовалось изъ воды и натрія, съ выдѣленіемъ водорода; въ немъ долженъ находиться кислородъ, связанный ранѣе съ выдѣлившимся водородомъ. Но продуктъ состоитъ не обязательно только изъ натрія и кислорода; онъ можетъ заключать въ себѣ еще водородъ воды.

Что онъ на самомъ дѣлѣ содержитъ еще и водородъ, вытекаетъ изъ слѣдующаго опыта. Если смѣшати немного этого вещества съ тонкимъ порошкомъ желѣза и натрѣть смѣсь въ пробиркѣ изъ тугоплавкаго стекла, закрытой пробкой, черезъ

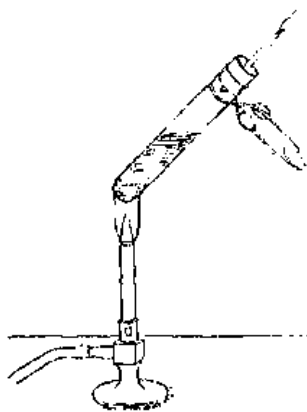


Рис. 57.

которую проходитъ вытянутая стеклянная трубочка (рис. 57), то скоро черезъ отверстіе выходитъ газъ, который можно зажечь и который по налету водяныхъ капелекъ на водеставленномъ надъ нимъ холодномъ стаканѣ точно же можно признать за водородъ¹⁾. Такъ какъ желѣзо, какъ „элементъ“, не содержитъ водорода, то онъ могъ получиться только изъ нашего вещества.

Болѣе подробный анализъ показываетъ, что продуктъ состоитъ изъ натрія, водорода и кислорода въ вѣсовыхъ отношеніяхъ 23,05 : 1,01 : 16,00. Такимъ образомъ, оно заключаетъ въ себѣ одинаковые соединительные вѣса водорода и кислорода. Соединительный вѣсъ

натрія найденъ 23,05; такъ какъ химическій знакъ натрія—*Na*, то для соединенія получается формула *NaOH*. На химическомъ языкѣ соединеніе называется гидратъ окиси натрія или, кратко, *щелочъ натрія*.

Названіе гидратъ окиси натрія должно указывать на то, что, кромѣ кислорода, въ соединеніи содержится еще водородъ (Hydrogenium). Названіе натрѣ или въ болѣе древней формѣ *natrum* происходитъ съ еврейскаго и беретъ начало съ того времени, когда это вещество признавали за элементъ.

Соединеній, составленныхъ по образцу гидрата окиси натрія, т. е. содержащихъ вмѣстѣ съ металломъ одинаковые соединительные вѣса кислорода и водорода, оказывается очень много, потому что почти каждый металлъ можетъ образовать подобнаго рода соединенія. Они обладаютъ нѣкоторыми сходственными свойствами влѣдствіе своего

¹⁾ Пламя водорода болѣею частью окрашено въ желтый цвѣтъ, а именно по тѣмъ же самымъ причинамъ, которыя указаны на стр. 82.

общаго содержанія этихъ элементовъ, такъ что оказалось целесообразнымъ придать имъ особое родовое названіе, а также отдѣльно называть группу *OH*. Эти соединенія металловъ называютъ *основаніями*, а группу *OH* называютъ *гидроксидомъ*. Поэтому, основанія представляютъ собой соединенія металловъ съ гидроксидомъ.

Не все металлы соединяются съ гидроксидомъ такимъ образомъ, что на одинъ соединительный вѣсъ металла приходится также одинъ гидроксидъ. Напротивъ, другія причины иногда заставляютъ принимать соединительные вѣсы металловъ такими, что съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ металла можетъ соединяться двѣ, три, даже четыре гидроксидныхъ группы. Соответствующіе гидраты окисей или основаній имѣютъ въ такомъ случаѣ формулы $M(OH)_2$, $M(OH)_3$, $M(OH)_4$, гдѣ *M* изображаетъ знакъ металла. Эти металлы, а также образующіеся изъ нихъ основанія называютъ двух- трех- или четырех-основными.

Все основанія, поскольку они растворимы въ водѣ, относятся къ красящимъ веществамъ подобно натру. Эти реакціи, сдѣлавательно, принадлежатъ не различнымъ металламъ, изъ которыхъ произошли основанія, но общей составной части, т.-е. гидроксиду.

Расплывающіяся вещества. При выпариваніи растворовъ натра оказывается, что трудно бываетъ удалить послѣднія частицы воды, потому что упругость пара растворовъ, бѣдныхъ водой, гораздо меньше, чѣмъ упругость пара чистой воды.

Обратно, натръ, освобожденный отъ воды, имѣетъ свойство увлажняться на воздухѣ, причемъ онъ сгущаетъ въ себѣ находящійся въ воздухѣ водяной паръ (стр. 121) и, въ концѣ-концовъ, вбираетъ въ себя такое количество воды, что расплывается въ растворъ. Поэтому натръ называютъ веществомъ *расплывающимся*.

Способность расплываться не составляетъ исключительнаго свойства натра, но принадлежитъ многимъ легко растворимымъ веществамъ. Условіемъ для этого является то, что образуется растворъ, имѣющій меньшую упругость паровъ воды, чѣмъ та, которая составляетъ среднюю упругость пара въ воздухѣ. Такое вещество поглощаетъ воду изъ влажнаго воздуха до тѣхъ поръ, пока упругость пара воздуха не сдѣлается равной упругости образовавшагося раствора. Если воздухъ возобновляется, какъ при лсаніи веществъ въ открытыхъ сосудахъ, то процессъ заканчивается послѣ того, какъ полученъ растворъ, упругость пара котораго равна упругости пара въ воздухѣ.

Такъ какъ воздухъ въ среднемъ насыщенъ водянымъ паромъ до 60—70 процентовъ, то расплываться будутъ все вещества, которыя могутъ образовывать растворы, упругость пара которыхъ составляетъ меньше, чѣмъ 0,6 отъ упругости воды при той же самой температурѣ.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

Перекись водорода.

Перекись водорода. Съ помощью реакций, подробности которых можно понять лишь поздѣе, удастся приготовить другое соединеніе водорода съ кислородомъ, имѣющее иной составъ и существенно инныя свойства, нежели вода.

Его называютъ *перекисью водорода* и этимъ выражаютъ, что оно содержитъ больше кислорода, чѣмъ вода, которую слѣдовало бы назвать окисью водорода.

Составъ перекиси водорода определяется формулой H_2O_2 . Эта формула говоритъ, что въ новомъ соединеніи на то же самое количество водорода содержится вдвое больше кислорода, чѣмъ въ водѣ. Въ числахъ эта формула показываетъ, что соединеніе по вѣсу составлено изъ $2 \times 1,008$ водорода и $2 \times 16,00$ кислорода, и его нормальный или молекулярный вѣсъ, такимъ образомъ, равняется 34,016. Если на это число раздѣлить входящее въ него вѣсовое количество кислорода и водорода и помножить на 100, то получаютъ процентный составъ перекиси водорода, что даетъ 94,1% кислорода и 5,9% водорода.

Перекись водорода представляетъ безцвѣтную по виду, густую жидкость, плотность которой 1,5. Въ совершенно чистомъ видѣ приготовить ее очень трудно, и разъ она получена, то легко разлагается сама собою, такъ что всегда имѣетъ лишь временное существованіе. Разложеніе происходитъ согласно формулѣ $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$, т.-е. вещество распадается на воду и газообразный кислородъ.

Въ виду значительной разлагаемости, перекись водорода готовится и употребляется большей частью въ состояніи слабого раствора, гдѣ она оказывается гораздо устойчивѣе. Такъ какъ она растворяется въ водѣ во всѣхъ отношеніяхъ, то можно готовить растворы какой угодно концентрации, и обыкновенно содержаніе это определяется числомъ объемныхъ частей кислорода, которое можетъ выдѣлиться изъ одной объемной части раствора при разложеніи перекиси. Такъ какъ 2×34 гр. перекиси выдѣляютъ 32 грамма кислорода, занимающаго при обыкновенныхъ условіяхъ объемъ въ 24 литра (стр. 87), то, слѣдовательно, 1 гр. перекиси выдѣляетъ 353 куб. сант. кислорода. Поэтому однопроцентный растворъ, содержащій, слѣдовательно, 1 гр. въ 100 куб. сант., выдѣляетъ такой объемъ кислорода, который равняется объему раствора помноженному на 3,53, и обыкновенный растворъ съ 10 объемами кислорода содержитъ, такимъ образомъ, нѣсколько больше 3% перекиси.

Этотъ растворъ походитъ на воду, но имѣетъ своеобразный вяжущій вкусъ и неопредѣленный запахъ. Онъ медленно выдѣляетъ кислородъ, такъ что не слѣдуетъ хранить его въ плотно закрытыхъ сосудахъ, потому что иначе они легко трескаются. Разложеніе на холоду оказывается гораздо слабѣе, чѣмъ въ теплѣ, и, кромѣ того, въ значительной степени обуславливается присутствіемъ другихъ веществъ. Луч-

ше всего сохраняется перекись из раствора, содержащемъ немного кислоты или виннаго спирта.

Перекись водорода, какъ окислительное средство. Легкости, съ которой перекись расщепляется на воду и кислородъ, обнаруживается также по отношенію къ тѣмъ веществамъ, которыя способны химически соединиться съ кислородомъ. Поэтому перекись водорода является *окислительнымъ средствомъ*. Такъ какъ газообразный кислородъ образуется самъ собой изъ перекиси, и обратный процессъ замѣтно не происходитъ, то слѣдуетъ заключить, что перекись представляетъ собой болѣе сильное окислительное средство, чѣмъ газообразный кислородъ, т. е. перекись можетъ отдавать кислородъ еще и такимъ веществамъ, которыя неспособны соединиться съ *газообразнымъ* кислородомъ. Это заключеніе основывается на слѣдующихъ доводахъ.

Вообще можно доказать, что дѣйствіе всякаго окислительнаго средства теоретически можно замѣнить дѣйствіемъ газообразнаго кислорода, приведеннаго къ соответствующему давленію. Наиболѣе сильнымъ окислителемъ соответствуетъ наиболѣе сильное давленіе кислорода и наоборотъ. Если мы представимъ, что для каждаго окислительнаго средства это давленіе опредѣлено (что возможно вообще коваными путями), то все ихъ можно расположить въ одинъ рядъ по уменьшающемуся давленію, и можно утверждать, что съ помощью каждаго высшего окислительнаго средства удастся приготовить каждое низшее изъ кислорода и другой составной части, но не обратно, равно какъ и давленіе кислорода самопроизвольно можетъ лишь уменьшаться, а не возрастать. Такъ какъ самъ кислородъ въ видѣ газа можно приготовить изъ перекиси водорода, но не наоборотъ, то перекись водорода должна представлять окислительное средство высшего порядка ¹⁾.

Нормальный вѣсъ перекиси водорода. Формула перекиси водорода была написана въ видѣ H_2O_2 , хотя проще можно было бы написать HO . Благодаря значительной непрочности чистой перекиси, до сихъ поръ не удалось измѣрить плотность ея паровъ, поэтому возникаетъ вопросъ, на какомъ основаніи дается эта формула?

Отвѣтъ таковъ: нормальный вѣсъ вещества можно опредѣлить не только по плотности его газа, но и по его состоянію въ растворѣ. На стр. 117 было указано, что все растворенныя вещества понижаютъ точку замерзанія воды (и всякаго другого растворителя) пропорціонально концентраціи и что этому же закону подчиняется уменьшеніе упругости пара (а также повышенія точки кипѣнія).

Теперь мы подошли къ вопросу: какія количества различныхъ веществъ требуются для того, чтобы произвести одинаковыя пониженія точки замерзанія? Весьма замѣчательно отвѣтъ, данный на это опытомъ:

¹⁾ Примѣняя это рассужденіе, нужно знать, что положеніе какого-нибудь окислительнаго средства въ томъ случаѣ, когда оно находится въ состояніи раствора, обуславливается концентраціей этого раствора, и становится тѣмъ ниже, чѣмъ слабѣе растворъ. Ту же самую роль играетъ давленіе у газовъ, какъ это ясно уже изъ сказаннаго. Для твердыхъ веществъ и чистыхъ жидкостей напротивъ того положеніе въ ряду опредѣляется и понижается поремѣщеніемъ, которое различно въ различныхъ случаяхъ, лишь благодаря измѣненію температуры.

количества веществъ, обуславливающихъ одинаковыя пониженія точки замерзанія, относятся между собой, какъ нормальные вѣса.

Примѣняя также (стр. 133) сдѣланное разсужденіе къ случаю уменьшенія упругости пара, нужно также сказать, что *всѣмъ*, которая производятъ одинаковое уменьшеніе упругости пара, въ свою очередь относятся, какъ нормальные вѣса.

Пропорціональнымъ уменьшенію упругости пара оказывается также повышеніе точки кипѣнія. Слѣдовательно, также можно высказать такое положеніе, что *тѣ количества различныхъ веществъ, которыя одинаково повышаютъ точку кипѣнія растворителя, относятся, какъ нормальные вѣса.*

Эти законы особенно важны потому, что они позволяютъ также опредѣлять нормальные или молекулярные вѣса даже у такихъ веществъ, которыя нельзя изслѣдовать въ парообразномъ состояніи, пропекающихъ ли это отъ того, что ихъ упругость пара при достижимыхъ температурахъ не имѣетъ еще измѣримой величины, или же отъ того, что при попыткѣ превратить ихъ въ паръ они разлагаются. Благодаря опытамъ съ веществами, для которыхъ нормальный вѣсъ раньше былъ установленъ опредѣленіями плотности пара, возможно было убѣдиться въ общности только-что высказанныхъ законовъ, такъ что ихъ можно съ упрѣдностью примѣнять и въ тѣхъ случаяхъ, въ которыхъ этотъ контроль оказывается невозможнымъ.

Съ теоретической стороны эти законы также обоснованы и установлены общія условія ихъ примѣненія. Между тѣмъ входитъ въ разсмотрѣніе этихъ вопросовъ здѣсь не мѣсто, такъ какъ на первое время достаточно эмпирическаго знанія для ихъ примѣненій.

* Чтобы примѣнить одинъ изъ этихъ методовъ, наиримѣръ, пониженіе точки замерзанія, для опредѣленія нормального вѣса какого-нибудь новаго вещества, поступаютъ такимъ образомъ: сперва опредѣляютъ, какое пониженіе обуславливается растворомъ вещества, нормальный вѣсъ котораго извѣстенъ. Далѣе, если опредѣлить, какое количество новаго вещества вызываетъ такое же пониженіе, тогда эти вѣса двухъ веществъ находятся въ отношеніи ихъ нормальныхъ вѣсовъ, и нормальный вѣсъ новаго вещества получается изъ простаго вычисленія пропорцій.

* Такимъ образомъ было установлено, что, когда одинъ моль (нормальный вѣсъ или молекулярный какого-нибудь вещества, выраженный въ граммахъ, будетъ впродъ называться *молью*)¹⁾ какого-нибудь вещества растворенъ въ одномъ литрѣ или 1000 гр. воды, тогда полученный растворъ замерзаетъ при $-1,850^{\circ}$. Если мы растворимъ g граммъ новаго вещества въ G граммахъ воды и наблюдаемъ у раствора пониженіе точки замерзанія, то мы можемъ произвести слѣдующій расчетъ. Количество новаго вещества, растворенное въ 1000 граммахъ воды, есть $1000g/G$; оно вызвало пониженіе e . По закону пропор-

¹⁾ Мы сохраняемъ ради простоты терминъ „моль“, который соответствуетъ другому термину нашихъ учебниковъ химіи „граммъ-молекула“.

циональности между концентраціей и пониженіемъ точки замерзанія, пониженіе въ $1,850^{\circ}$ будетъ достигнуто, когда растворенное количество измѣняется въ отношеніи e : $1,850$, а это количество равно одному молю вещества, потому что пониженіе $1,850$ вызывается однимъ молемъ въ литрѣ. Отсюда, обозначая черезъ M одинъ моль или нормальный вѣсъ въ граммахъ, получаемъ пропорцію:

$$M : \frac{1000g}{G} = 1,850 : e,$$

откуда слѣдуетъ $M = 1850 \frac{g}{eG}$.

*Подставляя въ это уравненіе взятая для опыта вѣсовые количества g и G вещества и воды и наблюдаемое пониженіе e точки замерзанія, можно вычислить M нормальный вѣсъ раствореннаго вещества.

*Совершенно одинаковое уравненіе получается для повышенія точки кипѣнія отъ раствореннаго вещества. Разсужденія почти дословно одни и тѣ же, такъ что приходится ихъ повторить; только постоянная имѣетъ другое значеніе; она равна 520 . Другими словами, нормальный вѣсъ раствореннаго вещества, если точка кипѣнія раствора на e выше, чѣмъ у воды, получается изъ формулы

$$M = 520 \frac{g}{eG}.$$

*Только-что разсмотрѣнные законы, въ этомъ простомъ видѣ, приложимы исключительно для слабыхъ растворовъ. Но ихъ значеніе не зависитъ отъ того, что вода употребляется въ качествѣ растворителя; они годятся для какого угодно растворителя, если только онъ представляетъ собою чистое вещество. Каждому растворителю принадлежатъ собственныя значенія постоянныхъ.

Полученіе въ чистомъ видѣ. Перекись водорода оказывается менѣе летучей, чѣмъ вода. Поэтому если растворъ этого вещества выпаривать, то вода улетучивается и остается растворъ болѣе богатый перекисью водорода. Несмотря на то, что способность разлагаться быстро возрастаетъ съ усиленіемъ концентраціи, можно, однако, получить довольно крѣпкіе растворы, если исходить изъ вполне чистаго матеріала и выпариваніе производить при умѣренномъ нагреваніи.

Подъ уменьшеннымъ давленіемъ концентрированныя растворы можно, въ концѣ-концовъ, раздѣлить на воду и почти чистую перекись. Для этой цѣли части дистилляціоннаго аппарата (стр. 106) плотно соединяютъ между собой и изъ аппарата выкачиваютъ воздухъ послѣ того, какъ въ него внесли жидкость, которую нужно дистиллировать.

Смыслъ перегонки подъ уменьшеннымъ давленіемъ состоитъ въ томъ, что перегонку производятъ при возможно болѣе *низкой температурѣ*. Такъ какъ всѣ вещества обладаютъ упругость своихъ паровъ съ повышеніемъ температуры, и кипѣніе наступаетъ тогда, когда упругость

пара съблается равной вышнему давлению, то вещество будет кипеть при тѣмъ болѣе низкой температурѣ, чѣмъ меньше будетъ наружное давление.

Но чѣмъ ниже температура, тѣмъ незначительнѣе вообще также размѣръ разложенія, потому что скорость его, какъ всѣхъ химическихъ процессовъ, съ повышеніемъ температуры быстро возрастаетъ. Поэтому перегонку подъ уменьшеніемъ давленіемъ примѣняютъ по всѣмъ тѣмъ случаямъ, гдѣ приходится дистиллировать вещество, которое не постоянно при температурѣ своей обыкновенной точки кипѣнія.

Если такимъ образомъ поступать съ растворомъ, богатымъ перекисью водорода, причемъ температуру приходится держать ниже 80° , то сначала дистиллируется вода съ небольшимъ количествомъ перекиси, а затѣмъ идетъ почти чистый перекись. Этотъ дистиллятъ собираютъ въ другомъ сосудѣ и получаютъ такимъ путемъ вещество въ дѣйствительно чистомъ состояніи. Такого рода способъ, основанный на разлнчій упругости пара, называютъ *фракціонированной* или *дробной* перегонкой. Въ химической практикѣ онъ находитъ самое широкое примѣненіе.

Распространеніе. Перекись водорода встрѣчается въ природѣ въ весьма незначительныхъ количествахъ; дождевая вода и снѣгъ содержать слѣды этого вещества. Равнымъ образомъ небольшія количества перекиси образуются при многихъ горѣніяхъ, а также и другихъ процессахъ окисленія. Для открытія такихъ малыхъ количествъ существуетъ рядъ весьма чувствительныхъ реакцій. Но здѣсь ихъ нельзя разсматривать, потому что они предполагаютъ знакомство съ другими веществами. Позднѣе, при болѣе удобномъ случаѣ, онѣ будутъ разсмотрѣны.

Катализъ. Такъ какъ перекись водорода самостоятельно можетъ распадаться на воду и кислородъ, то намъ опять приходится поставить тотъ же самый вопросъ, который мы поставили на стр. 64 относительно горѣнія веществъ въ кислородѣ воздуха; почему же все-таки перекись водорода не распадается? Отвѣтъ получается тотъ же самый: на самомъ дѣлѣ она распадается, только съ весьма различной скоростью. Чтобы уяснить существующія отношенія путемъ аналогіи, можно представить себѣ, что перекись замѣнена сжатымъ кислородомъ въ сосудѣ, но вполнѣ закрытомъ. Кислородъ въ этомъ сосудѣ также не находится въ состояніи продолжительнаго равновѣсія и вытекаетъ; но, несмотря на то, что онъ сообщается съ пространствомъ меньшаго давленія, однако, давленіе его падаетъ не моментально до этого низшаго значенія, но лишь медленно, и притомъ со скоростью, которая зависитъ отъ величины отверстія и отъ размѣра трещины, существующаго въ отверстіи. Если отверстіе очень мало, то это можетъ продолжаться очень долго, прежде чѣмъ вообще выдѣленіе кислорода сдѣлается замѣтнымъ. Всякое обстоятельство, дѣлающее отверстіе болѣе проходнымъ, будетъ ускорять пониженіе давленія; всякое обстоятельство, усиливающее непроницаемость, будетъ увеличивать продолжительность состоянія.

У перекиси водорода, дѣйствительно, известны весьма различныя условія, дѣйствующія въ смыслѣ увеличенія или уменьшенія отверстія,

т.-е. изменяющія скорость, съ которой происходитъ это самопроизвольное и непрерывное разложение. Такъ, порошчатъ и порошкообразныя вещества дѣйствуютъ сильно ускоряющимъ образомъ на выдѣленіе кислорода. Но дѣйствіе оказывается далеко не чисто механическимъ, потому что различныя порошки одинаковой тонкости дѣйствуютъ весьма различно, смотря по ихъ химической природѣ. Особенно дѣйственнымъ оказывается браунштейнъ, который одинаковымъ образомъ ускоряетъ разложение бертолетовой соли при нагреваніи (стр. 61). Встряхивая растворъ перекиси водорода съ перекисью марганца въ аннاراتѣ, позволяющемъ собирать и измѣрять выдѣленный кислородъ, можно легко и быстро измѣрять содержаніе перекиси водорода въ растворѣ.

Перекись марганца, если ее изслѣдовать по окончаніи опыта, оказывается неизмѣненной. Подобнымъ образомъ дѣйствуетъ платина въ мелко раздробленномъ состояніи, которая также остается безъ измѣненія. Другіе металлы въ мелко раздробленномъ видѣ, какъ мѣдь и кадмій, замѣтно не ускоряютъ разложенія.

Такія вещества, дѣйствующія подобно перекиси марганца и платинѣ, въ смыслѣ измѣненія скорости химическаго процесса, не измѣняются при этомъ процессѣ сами, упоминались уже раньше (стр. 102); они называются катализаторами, а самое дѣйствіе — каталитическимъ.

* Относительно каталитическихъ дѣйствій можно вообще сказать, что они оказываются не въ состояніи вызывать такіе процессы, которые не могутъ совершаться также сами собой, произвольно, хотя бы и съ весьма незначительной скоростью. Если бы оказался такой случай, что съ помощью катализатора можно было бы вызвать процессъ противоположный тому, какой совершается дѣйствіемъ однихъ только участвующихъ веществъ, тогда можно было бы заставлять вещества дѣйствовать другъ на друга попеременно съ катализаторомъ и безъ него и такимъ образомъ, каждый разъ получать противоположные процессы. Этими процессами можно было бы пользоваться для производства работы и такимъ образомъ можно было бы построить Регреттн mobile (стр. 132), что противорѣчитъ опыту. Такимъ образомъ, нельзя ожидать, что найдется такой катализаторъ, дѣйствіемъ котораго можно было бы заставить кислородъ и воду соединяться въ перекись водорода¹⁾. Дѣло въ томъ, что открытіе такого вещества было бы равносильно экспериментальному опроверженію закона невозможности Регреттн mobile.

Взрывчатые свойства перекиси. Почти-что чистая перекись водорода оказывается опаснымъ веществомъ, такъ какъ оно легко разлагается моментально со взрывомъ. Причина заключается въ томъ, что при распадѣнн перекиси на воду и кислородъ освобождается теплота. Слѣдовательно, разъ разложеніе началось въ одномъ мѣстѣ, то окру-

¹⁾ Это относится къ чистой перекиси или до известной степени къ концентрированнымъ растворамъ. У очень слабыхъ растворовъ наблюдаются нѣкоторыя отклоненія, и произвольное образованіе незначительныхъ слѣдовъ перекиси оказывается возможнымъ.

жающая его сфера нагревается, разложение ускоряется, развивается новая теплота и такимъ образомъ процессы усиливаются до степени быстрой реакции, которую называютъ взрывомъ.

Такое положеніе представляетъ исключеніе, такъ какъ большинство процессовъ совершаются, сами себя ограничивая (стр. 129). Если, напримеръ, вода испаряется, то остающаяся вода охлаждается, и упругость пара уменьшается. Обратное отношеніе у перекиси водорода зависитъ отъ того, что это вещество вообще не представляетъ состоянія равновѣсія участвующихъ элементовъ, но временное состояніе, которое удается наблюдать въ теченіе известнаго времени только потому, что приближеніе къ состоянію равновѣсія совершается съ известной медленностью.

Даже въ слабыхъ растворахъ перекиси можно съ помощью термометра легко замѣтить выдѣленіе тепла во время разложенія подъ вліяніемъ перекиси марганца или платины, потому что температура повышается очень замѣтно. Обновленный растворъ, выдѣляющій десять объемовъ кислорода, если утратить потерю тепла, при внезапномъ разложеніи могъ бы повысить свою температуру на 20°.

Тепловые явленія. Знаніе такихъ тепловыхъ процессовъ, сопровождающихся химическіе процессы, составляетъ важную задачу науки, такъ какъ оно касается очень многихъ общихъ вопросовъ. Значеніе этихъ явленій состоитъ въ томъ, что выдѣляемая и поглощаемая количества тепла являются мѣриломъ *измѣненной энергіи*, связанныхъ съ химическими процессами. Такъ какъ теперь химическіе процессы являются источникомъ энергіи, въ которой нуждаются все живыя существа, растенія и животныя для поддержанія своей жизни, а также потребляемая въ технику количества энергіи большей частью берутъ начало изъ химическихъ источниковъ, то значеніе такихъ измѣреній становится немалымъ. Здѣсь необходимо вкратцѣ изложить основные принципы такого рода исследованийъ.

Было уже упомянуто, что теплота есть видъ энергіи. Она отличается тѣмъ свойствомъ, что особенно легко получается изъ другихъ формъ энергіи. Если совершаются какіе-нибудь химическіе процессы, то образовавшіяся вещества вообще имѣютъ иную энергію, чѣмъ первоначальныя, и разница между обоими запасами, если утратить появленіе другихъ формъ энергіи (что не представляетъ никакого затрудненія), выдѣляется въ формѣ *теплоты*. А именно теплота выдѣляется въ томъ случаѣ, если энергія продуктовъ меньше, нежели энергія исходныхъ веществъ; тогда температура реагирующей системы повышается. Если, наоборотъ, вещества превращаются въ такія, которыя заключаютъ въ себѣ больше энергіи, чѣмъ первоначальныя, то потребная для этого энергія поглощается въ формѣ теплоты изъ реагирующей системы, и она понижаетъ свою температуру. Оба случая возможны, но первый встрѣчается гораздо чаще.

Если систему, въ которой совершается химическій процессъ, окружить большой массой воды, то въ первомъ случаѣ получаемая теплота, главнымъ образомъ, поступаетъ въ воду, а въ другомъ случаѣ отнимается у нея. Если известныя вѣсы массы воды и отмѣчено измѣненіе

температуры, тогда произведение обоихъ чиселъ дастъ количество тепла въ калоріяхъ. Единица теплоты или калорія (стр. 116) опредѣлена, какъ количество теплоты, потребное для измѣненія температуры 1 гр. воды на 1°. Если N гр. воды получили измѣненіе на t° , тогда соотвѣствующее количество теплоты Nt калорій равняется $4,18Nt$ джаулей.

Но теперь очевидно, что выдѣленное количество тепла измѣняется съ количествомъ вещества, и притомъ пропорціонально ему. Чтобы получить опредѣленную теплоту, нужно поэтому отнести ихъ къ опредѣленнымъ количествамъ вещества. Для этого вообще употребляется слѣдующій пріемъ.

Процессъ выражаютъ химическимъ уравненіемъ и представляютъ, что онъ происходитъ между столькими граммами различныхъ участвующихъ веществъ, сколько единицъ въ соотвѣствующихъ соединительныхъ вѣсахъ. Количество какого-нибудь вещества, вѣсъ котораго въ граммахъ равенъ суммѣ связанныхъ въ формулѣ соединительныхъ вѣсовъ, называютъ молью вещества (стр. 154). Такимъ образомъ, короче говоря, расчетъ количества тепла при химическихъ процессахъ ведется на моли реагирующихъ веществъ.

Теплота образованія воды. Чтобы привести примѣръ для только-что сказаннаго, раземотримъ выдѣленіе тепла, которое происходитъ при соединенія кислорода и водорода. Очевидно, оно очень велико, такъ какъ вызываетъ значительное повышеніе температуры, какъ позволяютъ видѣть опыты, упомянутые на стр. 100.

Произведенные въ этомъ направленіи опыты показали, что при этомъ процессѣ, когда одинъ моль $= 18,02$ гр. воды образуется изъ своихъ элементовъ, то выдѣляется 68400 калорій (68,4 К). Наглядное представленіе объ этой величинѣ получается, если рассчитаемъ, что, сжигая 3 гр. водорода, можно нагрѣть больше литра воды отъ 0° до кипѣнія.

* Этимъ числомъ можно сейчасъ же воспользоваться для одного интереснаго вычисленія. Представимъ себѣ, что выдѣляющаяся теплота идетъ только на повышеніе температуры водяного пара, образующагося при горѣніи гремучаго газа; если количество теплоты 68400 кал. раздѣлить на теплоемкость пара, т. е. на количество тепла, которое требуется для нагрѣванія 18,02 гр. водяного пара на каждый градусъ, то получимъ температуру пламени гремучаго газа. Такъ какъ для нагрѣванія 18 гр. водяного пара на каждый градусъ требуется около 9 калорій, то это вычисленіе показываетъ, что температура пламени гремучаго газа должна равняться $68,400/9 = 7600^\circ$. Но это число оказывается слишкомъ высокимъ, такъ какъ непосредственныя измѣренія дали значенія, которыя немного превышаютъ 2500° .

* Причину разницы слѣдуетъ искать въ двухъ направленіяхъ. Во-первыхъ, теплоемкость водяного пара имѣетъ указанное значеніе только для низкихъ температуръ; при болѣе высокой температурѣ она становится больше, а поэтому и температура пламени должна понижаться. Но въ такомъ случаѣ, и это главное обстоятельство, при очень высокихъ температурахъ соединеніе кислорода и водорода въ воду происходитъ далеко не сполна: остается несоединенной тѣмъ большая часть, тѣмъ выше температура. Поэтому горѣніе повышаетъ температуру пла-

моги лишь до тех пор, пока дальнейшее повышение не станет вызывать распада образования воды на ее элементы. Тогда дальнейшее горение совершается только по мере того, как теплота теряется вследствие теплопроводности или лучеиспускания и покрывается дальнейшим горением. Тогда эта температура и будет истинной температурой пламени, которая для гремучаго газа, как упомянуто, лежит около 2500°.

На основании закона сохранения энергии можно прежде всего сказать, что то же самое количество тепла 68400 кал., развивающееся при образовании одного моля воды из элементов, снова должно тратиться при распаде воды на ее элементы, потому что, в противном случае, можно было бы попеременным образованием и разложением данного количества воды заставить появляться или исчезать какое угодно количество энергии.

Но тут же можно сделать заключение, что, каким бы путем ни образовалась вода из своих элементов, при горении ее пламенем или же при каком-нибудь другом процессе, всегда должно получаться на один моль одно и то же количество тепла. Справедливость этого положения точно так же может быть доказана на основании закона сохранения энергии; при этом следует только помнить предположение, что другие формы энергии не появляются и не исчезают.

Напротив, выделение теплоты должно быть иным, если вода получается не из газообразных элементов, но из каких-нибудь других веществ, которые могут отдавать кислород и водород. Притом разница должна в точности соответствовать тому количеству тепла, которое освобождается или связывается при переходѣ газообразных элементов в соответствующий соединенія. И это положение также основывается на законѣ сохранения энергии.

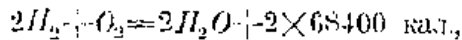
Въ самомъ общемъ примененіи къ настоящей задачѣ принципъ сохранения энергии получаетъ слѣдующую форму:

Каждому веществу, находящемуся въ определенномъ состояніи, вообще можно приписать определенный запасъ энергии, который пропорционаленъ его количеству и имѣетъ определенное значеніе для одного моля. Величина этой энергии намъ неизвѣстна, потому что мы не можемъ никакимъ способомъ извлечь у вещества всю ту энергию, какую оно въ себѣ заключаетъ. Но различія въ энергій между веществами до и послѣ химическаго процесса мы можемъ измѣрить, потому что это суть тѣ количества энергии, которая въ формѣ теплоты развивается или поглощается при реакціи. Отношенія энергии веществъ можно представить въ видѣ уравненій, въ которыхъ энергій отдѣльныхъ веществъ является въ такомъ видѣ, что разности ея получаютъ определенное значеніе.

Термохимическія уравненія. Отсюда вытекаетъ способъ указывать результаты такихъ измѣреній въ удобномъ для вычисленія видѣ. Значеніе химической формулы вещества расширяется въ такомъ смыслѣ, что она выражаетъ не только составъ вещества, но и содержаніе его энергии. Въ такомъ случаѣ каждое уравненіе химическаго процесса, которое мало того, что въ обѣихъ частяхъ содержитъ одинаковые элементы въ одинаковомъ количествѣ (стр. 145), но и дополняется указа-

нием количества энергии, которое в свою очередь определяет равенство значений энергии в обеих частях. Это — разница в количествах энергии вещества до и после реакции, т. е. количества тепла, образовавшегося при реакции.

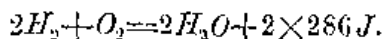
Если мы хотим, например, выразить в виде такого уравнения изменение энергии при образовании воды из ее элементов, то мы напишем уравнение:



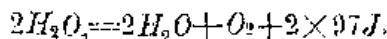
и читаем его: энергия двух моль водорода и одного моля кислорода превосходит энергию двух моль воды на 2×68400 кал., или: когда кислород и водород соединятся в воду, то образуется вода и, кроме того, количество энергии в 68400 кал. на один моль воды.

Этот способ выражения дает прежде всего вполне определенное представление результатов измерения. Кроме того, он имеет большое преимущество, давая возможность также вычислять теплоты реакций, если их не удается непосредственно измерить. Метод для этого в скором времени будет сообщен на одном практическом случае.

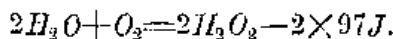
Относительно формы этих вычислений следует еще упомянуть, что на будущее время, вместо произвольной единицы тепла, калорий, мы будем пользоваться абсолютной единицей энергии, эргом (стр. 23). Так как эта единица для достигнутой пока точности термодимических измерений оказывается слишком мала, то вместо нее, служит кило-джоуль, $J = 10^{10}$ эргов. Для перечисления калорий на кило-джоули служит уравнение $1 \text{ кал.} = 0,004183 J$ или $1 J = 239,1 \text{ кал.}$ Поэтому уравнение образования воды из ее элементов выражается так:



Тепловые явления при разложении перекиси водорода. Подобным же образом можно представить выделение тепла, которое обнаруживается при распаде перекиси водорода на воду и газообразный кислород (стр. 158). Измерения показали, что при этом выделяется количество тепла в $97 J$ на один моль H_2O_2 . Мы должны, следовательно, писать:



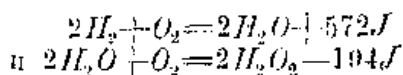
Отсюда перестановкой получается



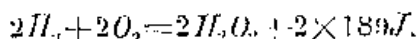
Уравнение показывает резкое отличие от предыдущего; в то время, как там образование соединения связано было с выделением тепла, т. е. соединение обладает меньшей энергией, чем составившие части, здесь наблюдается обратное явление. Таким образом, нельзя допустить, что *каждый* процесс соединения совершается

сь выдѣленіемъ тепла; обратное явленіе также возможно, хотя бынасть рѣже.

Если мы напишемъ два уравненія:



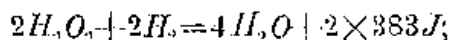
одно подъ другимъ и сложимъ, то выходитъ:



Это уравненіе говоритъ: при соединеніи кислорода и водорода въ перекись водорода выдѣляется 189J на каждый моль.

Такимъ путемъ мы получаемъ теплоту реакціи для процесса, который нельзя провести въ измѣримой формѣ и который поэтому не можетъ быть непосредственно изслѣдованъ. Правильность этого вычисленія основывается на томъ, что каждая формула въ термохимическомъ уравненіи представляетъ собой определенное количество энергіи, и величины энергіи можно складывать неограниченно. Вычисленіе, слѣдующее, ничего другого не предполагаетъ, кромѣ соблюденія закона сохраненія энергіи.

Если вычесть верхнее уравненіе изъ нижняго, то получается



это значить: при сжиганіи водорода перекисью водорода въ воду выдѣляется 383J на каждый моль перекиси. Здѣсь опять можно вычислить тепловой эффектъ процесса, который нельзя непосредственно измѣрить.

Какъ видно изъ этихъ расчетовъ, на основаніи нѣсколькихъ измѣреній можно вычислить выдѣленіе теплоты въ цѣломъ рядѣ реакцій, которыя совершаются или могли бы совершаться между соответствующими веществами.

Существуетъ цѣлый отдѣлъ научной химіи, который имѣетъ своимъ предметомъ эти отношенія и носитъ названіе *термохиміи*.

Иногда всего становятся эти вычисленія, когда вычисляютъ для каждаго соединенія (положительное или отрицательное) выдѣленіе теплоты, которая освобождается или могла бы освобождаться при образованіи его *изъ элементовъ*. Эта теплота называется *теплотой образованія*. Теплота образованія воды равняется 286J, перекиси водорода—189J.

Впоследствии мы будемъ указывать для важнѣйшихъ веществъ теплоту образованія, поскольку таковыя извѣстны; на основаніи ихъ, затѣмъ, могутъ быть вычислены тепловые процессы другихъ реакцій, въ которыхъ участвуютъ эти вещества ¹⁾.

¹⁾ Параллельно съ указаніями автора мы будемъ приводить значенія теплоты образованія въ большихъ калоріяхъ ($K = 1000 \text{ cal.}$), по уравненію $1J = 0,2391 \text{ K. Мер.}$

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

Хлоръ.

Образованіе изъ соляной кислоты и кислорода. Теперь мы переходимъ къ изученію соляной кислоты, которой пользовались (стр. 83) для полученія водорода. На основаніи тѣхъ опытовъ выходило, что одной изъ ея составныхъ частей оказывается водородъ. Кроме того, соляная кислота заключаетъ въ себѣ другой элементъ, хлоръ, который при томъ опытѣ не былъ замѣченъ, потому что онъ соединился съ цинкомъ, отъ чего именно и выделялся водородъ.

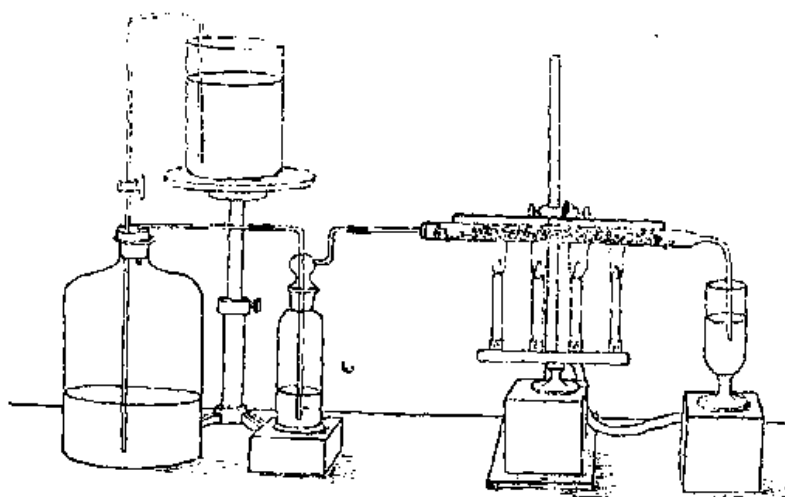


Рис. 58.

Для полученія этого другого элемента мы должны поступать обратно; чтобы освободить хлоръ, мы должны перевести водородъ соляной кислоты въ соединеніе, которое можно отдѣлить. Такой результатъ можно получить при дѣйствіи *кислорода* на соляную кислоту. Въ случаѣ, если бы это дѣйствіе происходило въ желательномъ смыслѣ, соляная кислота имѣла бы кислородъ давали бы воду плюсъ хлоръ, и мы достигли бы нашей цѣли.

Дѣйствительно, этотъ процессъ возможно произвести. Если мы пропускаемъ (рис. 58) токъ воздуха черезъ стеклянку, наполненную концентрированной соляной кислотой и слегка нагрѣтую, то черезъ испареніе образуется смѣсь воздуха и соляной кислоты. Смѣсь пропускается черезъ трубку, наполненную кусочками пемзы. Пемза пропитана растворомъ мѣднато купороса и затѣмъ прокалена. Если аппаратъ приведенъ въ дѣйствіе, то изъ трубки выделяется смѣсь воздуха, водного пара и новаго вещества, которое обнаруживается благодаря крайне

неприятному запаху. Кроме того, оно обладает свойством замѣтно окрашивать въ темнобурый цвѣтъ растворъ іодистаго калия (стр. 46). Бумага, окрашенная растительными красками, напримеръ, лакмусовая бумага, обесцвѣчивается, а различныя блестящія поверхности металловъ, даже серебра и ртути, тускнѣютъ. Это новое вещество и есть некомпъ элементъ хлоръ.

Количества хлора, получаемыя такимъ образомъ, оказываются незначительными. Кроме того, вещество загрязнено избыткомъ воздуха, такъ что этотъ способъ не годится для лабораторныхъ цѣлей и былъ указанъ только въ виду широты процесса.

Примѣненіе мѣднаго купороса на немѣ имѣетъ цѣлью ускорить взаимодействие между хлористымъ водородомъ и воздухомъ, потому что мѣдный купоросъ влѣяетъ на этотъ процессъ каталитически подобно тому, какъ платина дѣйствуетъ на гремучій газъ (стр. 102).

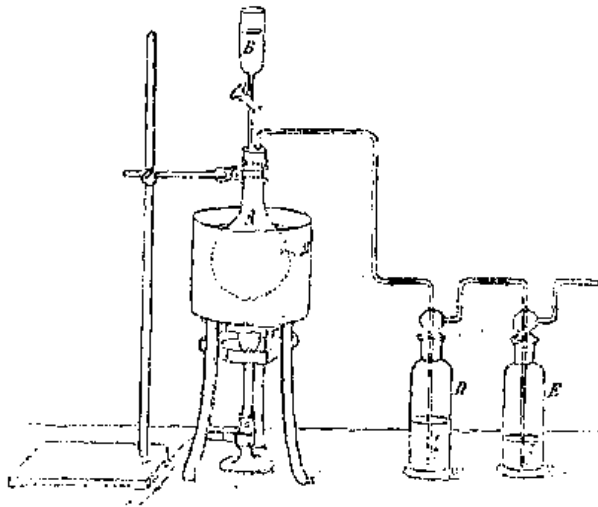


Рис. 59.

Способъ полученія хлора изъ хлористаго водорода и воздуха производится въ крупныхъ размѣрахъ для техническихъ цѣлей и по имени автора называется *способомъ Дикона*.

Другой способъ полученія хлора. Лучшій выходъ и болѣе чистый продуктъ получается въ томъ случаѣ, если для превращенія соляной кислоты пользоваться не разнообразнымъ кислородомъ воздуха, но подходящими кислородными соединеніями. Въ качествѣ таковыхъ можетъ служить большинство веществъ, съ которыми мы познакомились какъ съ источниками кислорода. Самымъ удобнымъ оказывается перекись марганца, богатое кислородомъ соединеніе металла марганца, сходнаго съ жѣлезомъ (стр. 53); это соединеніе въ большихъ количествахъ встрѣчается въ природѣ и находитъ разнообразное примѣненіе въ технику.

Колба *A* на рис. 59 наполнена крупными кусками браунштейна и слабо нагревается на водяной банѣ. Соляная кислота помѣщается въ

капельной воронкѣ *B*, изъ которой ее можно спускать по мѣрѣ надобности на браунштейль. Выдѣляющійся газъ отводится по трубкѣ *C*, въ *D* промывается водой для удаленія слѣдствъ соляной кислоты и въ *F* высушивается сѣрной кислотой.

Еще болѣе удобный способъ полученія хлора основывается на призмѣнціи хлорной известки, потому что это вещество уже при смачиваніи соляной кислотой на холоду даетъ обильный токъ хлора. Для этого пользуются простой стеклянкой, отчасти наполненной хлорной известью и снабженной капельной воронкой, въ которой палитя конденсированная соляная кислота. По мѣрѣ приливація кислоты къ хлорной известкѣ выдѣляется газъ.

Теорія этого процесса можетъ быть дана лишь позднѣе; здѣсь же достаточно указать, что дѣло сводится опять къ окисленію хлористаго водорода, причемъ водородъ его переходитъ въ воду.

Свойства хлора. Такимъ образомъ получается газообразное вещество желто-зеленаго цвѣта, отличающееся отъ всѣхъ до сихъ поръ изученныхъ газовъ весьма замѣчательными свойствами. Оно имѣетъ въ высшей степени, какъ уже замѣчено, неприятный запахъ, дѣйствуетъ раздѣляющимъ образомъ на слизистыя оболочки рта и носъ и поэтому очень вреденъ и ядовитъ. Въ противоположность кислороду и водороду, газъ нельзя собирать надъ водой, такъ какъ онъ довольно легко растворяется въ водѣ. Въ иныхъ случаяхъ пользуются для подобныхъ газонъ ртутью, однако, здѣсь и она непримѣнима, потому что сейчасъ же даетъ соединеніе съ хлоромъ. Для собиранія газа можно воспользоваться его значительной плотностью; если пропускать газъ на дно сухой стеклянки, то онъ располагается внизу и мало-по-малу вытѣсняетъ воздухъ. Помѣщая за стеклянкой бѣлую бумагу, легко можно слѣдить за постепеннымъ наполненіемъ, потому что зеленый газъ ясно отличается отъ безцвѣтнаго воздуха. Когда стеклянка наполнилась, ее закрываютъ стеклянной прошифонованной пробкой, смазанной вазелиномъ, а затѣмъ наполняютъ новыя стеклянки.

Такъ какъ при этомъ всегда нѣкоторое количество хлора улетучивается, то эту работу слѣдуетъ производить въ хорошей тягѣ или на открытомъ воздухѣ. Можно также закрывать стеклянку во время наполненія пробкой съ двумя отверстіями, въ которыхъ вставлены приводящая и отводящая трубки, и тогда возможно улетучивающійся хлоръ сдѣлать безвреднымъ; для этой цѣли служить промывная стеклянка съ натронной щелочью.

Изъ этого отношенія выходитъ, что плотность газообразнаго хлора значительно больше, чѣмъ плотность воздуха; измѣренія дали значеніе для нормальнаго вѣса 71. Хлоръ, слѣдовательно, въ 2,3 раза тяжелѣе кислорода ($H.v. = 32$) и въ 2,5 раза тяжелѣе воздуха.

Отъ разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ газовъ хлоръ отличается тѣмъ, что онъ гораздо менѣе точно подчиняется закону газовъ; какъ всѣ газы съ большей плотностью, онъ уже при обыкновенныхъ условіяхъ обнаруживаетъ измѣримыя отклоненія; съ повышеніемъ давленія или съ пониженіемъ температуры его плотность увеличивается больше, чѣмъ это должно бы быть по закону газовъ.

Въ низи съ этимъ находится тотъ фактъ, что хлоръ довольно легко сгущается въ жидкость. При 0° для этого достаточно давленія 3,7 атм.; при комнатной температурѣ (15°) давленіе составляетъ 16,5 атм., и лишь при 146° достигается критическая температура, выше которой хлоръ не можетъ больше превратиться въ жидкость ни подъ какимъ давленіемъ. Немного ниже этой температуры предѣльное давленіе, при которомъ хлоръ еще можетъ сжижаться, т. е. критическое давленіе, равняется 94 атм.

Такия отношенія даютъ возможность сжимать, сохранять и транспортировать хлоръ въ стальныхъ сосудахъ, которые испытаны на значительно большее давленіе. Хлоръ при обыкновенныхъ условіяхъ, особенно во влажномъ состояніи, жадно соединяется почти со всѣми металлами, тогда какъ *чистый высушенный* хлоръ оказывается настолько недѣйственнымъ, что оперированіе съ нимъ въ металлическихъ сосудахъ не представляетъ никакого затрудненія. При помощи крана газъ можно выпускать изъ такого помѣщенія (рис. 37, стр. 101) съ какой угодно быстротой и, благодаря этому, при большомъ расходѣ газа можно избавиться отъ весьма непріятной операціи приготовления газа.

Особенное дѣйствіе, которое обнаруживаетъ здѣсь вода, не ограничивается однимъ хлоромъ; существуетъ очень много реакцій, которыя лишь въ присутствіи небольшого количества воды протекаютъ настолько быстро, что результатъ можно наблюдать въ конечный промежутокъ времени. Всѣ эти явленія слѣдуетъ отнести къ *катализическимъ* (стр. 103).

Жидкій хлоръ имѣетъ желто-зеленый цвѣтъ въ гораздо болѣе рѣзко выраженной степени, нежели у газообразнаго; это—маслообразная жидкость, плотность которой—1,36.

При низкой температурѣ жидкій хлоръ переходитъ въ кристаллическое вещество, имѣющее тотъ же желто-зеленый цвѣтъ, какъ и хлоръ въ другихъ состояніяхъ.

Растворимость въ водѣ. Въ водѣ хлоръ растворяется довольно значительно; при обыкновенныхъ условіяхъ литръ воды поглощаетъ около трехъ литровъ хлора. Водный растворъ имѣетъ запахъ и вкусъ, равно какъ ѣдкія и обезцвѣтывающія дѣйствія газообразнаго хлора; онъ называется хлорной водой и употребляется для химическихъ и медицинскихъ цѣлей. Какъ обычно для газовъ, хлоръ при низкихъ температурахъ растворяется въ водѣ болѣе, чѣмъ при высокихъ.

Болѣе тщательныя изслѣдованія относительно состоянія хлора въ подномъ растворѣ показали, что здѣсь дѣло не въ простомъ раствореніи, но въ химическихъ процессахъ, происходящихъ между хлоромъ и водой. Болѣе подробно объ этомъ можно сообщить только послѣ описанія другихъ соединеній хлора.

Разложеніе хлорной воды на свѣту. Хлорную воду приходится сохранять, защищая отъ свѣта, потому что подъ вліяніемъ освѣщенія она претерпѣваетъ замѣчательное разложеніе. Хлоръ въ такомъ случаѣ соединяется съ водородомъ воды въ хлористый водородъ или соляную кислоту, а кислородъ освобождается. При сильномъ солнечномъ свѣтѣ этотъ процессъ въ насыщенной хлорной водѣ протекаетъ такъ быстро, что жидкость отъ выдѣляющагося кислорода играетъ, какъ

содонная вода. Собранный выделяющийся газ, легко можно убедиться въ его химическомъ характерѣ, потому что тѣлѣнная лучинка воспламеняется въ этомъ газѣ.

Такого рода дѣйствія, при которыхъ черезъ вліяніе свѣта можно вызывать или ускорять химическіе процессы, называютъ *фотохимическими*, а науку, занимающуюся ими, *фотохиміей*. Эти процессы имѣютъ большое общее и техническое значеніе. Съ одной стороны, процессы, при посредствѣ которыхъ растенія созидаютъ свое вещество, основываются на фотохимическихъ явленіяхъ, какъ это можно видѣть изъ того, что растенія въ отсутствіи свѣта расти не могутъ. Съ другой стороны, фотохимическіе процессы имѣютъ практическое примѣненіе въ фотографіи, которая на ряду съ искусствами, связанными съ ней, получила весьма широкое приложеніе въ самыхъ различныхъ областяхъ.

* Дѣйствіе свѣта на разложеніе хлорной воды, по всей вѣроятности, цужно понимать, какъ ускореніе процесса, который самъ по себѣ совершается медленно, потому что даже въ темнотѣ процессъ замѣтно происходитъ, и химическое равновѣсіе состоитъ въ томъ, что слабый растворъ соляной кислоты и кислородъ представляютъ болѣе устойчивую систему, нежели водный растворъ хлора.

* Различныя лучи свѣта неодинаково сильно дѣйствуютъ на хлорную воду; красныя лучи оказываются почти не дѣятельными, тогда какъ синіе и фиолетовыя, равно какъ невидимыя, съ еще меньшей длиною волны, лучи *ультра-фиолетовыя* обнаруживаютъ болѣе сильное дѣйствіе. Подобныя отношенія наблюдаются во многихъ другихъ случаяхъ фотохимическаго дѣйствія. Между тѣмъ было бы ошибочно приписывать спеціальныя химическія дѣйствія лучамъ съ короткой длиною волны. Область лучей, въ которой происходитъ наиболѣе сильное химическое дѣйствіе, всецѣло зависитъ отъ химическаго процесса, который обуславливается свѣтомъ. Въ особенности, самый важный фотохимическій процессъ, ассимиляція въ зеленыхъ растеніяхъ, происходитъ наиболѣе энергично въ желтыхъ и красныхъ лучахъ.

* Если разсмотрѣнный процессъ сравнить съ описаннымъ на стр. 163, гдѣ изъ хлористаго водорода и кислорода получалась хлоръ и вода, то, повидимому, въ послѣднемъ положеніи кроется противорѣчіе, потому что тамъ происходитъ прямо противоположный процессъ, и хлоръ съ водой оказывались болѣе устойчивыми, чѣмъ хлористый водородъ съ кислородомъ. Различіе лежитъ въ томъ, что тамъ дѣло касалось *газообразнаго* хлористаго водорода, а здѣсь мы имѣемъ *слабый водный растворъ* хлористаго водорода. Прочность соединенія въ состояніи раствора иногда оказывается гораздо болѣею, чѣмъ въ чистомъ видѣ, и такимъ образомъ химическія реакціи можно легко направлять въ ту или другую сторону, смотря по тому, какое состояніе имѣется.

Гидратъ хлора. Законъ фазъ. Если газообразный хлоръ пропускать въ ледяную воду (лучше всего, когда въ жидкости плаваютъ нѣсколько кусочковъ льда), то скоро выделяется зеленоватое кристаллическое вещество, состоящее изъ хлора и воды соответственно формулѣ $Cl_2 + 8H_2O$ и называемое *гидратомъ хлора*. Это вещество оказы-

вается постояннымъ при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи только до $+9,6^{\circ}$; при дѣйствительномъ нагрѣваніи оно распадается на хлоръ, выделяющійся въ видѣ газа, и на воду (насыщенную хлоромъ), которая остается. Новыиная давленіемъ, можно получить гидратъ хлора при болѣе высокой температурѣ; при уменьшеніи давленія температура устойчивости гидрата хлора понижается. Такимъ образомъ, каждой температурѣ соответствуетъ определенное давленіе газообразнаго хлора, при которомъ можетъ существовать гидратъ.

Отношенія представляютъ очень большое сходство съ непаряемой жидкостью (стр. 118), гдѣ также возможность одновременнаго существованія жидкости и пара связана была съ определеннымъ давленіемъ, которое растетъ съ повышеніемъ температуры, но не зависитъ отъ относительныхъ или абсолютныхъ количествъ обѣихъ формъ. Въ этомъ случаѣ существованіе гидрата хлора на ряду съ газообразнымъ хлоромъ и растворомъ также регулируется только соотношеніемъ между давленіемъ и температурой, а количественная сторона не оказываетъ никакого вліянія.

Различіе только въ томъ, что при этомъ равновѣсіи имѣются не двѣ фазы (стр. 127), но три, именно гидратъ хлора, насыщенный водный растворъ хлора и газообразный хлоръ. Это зависитъ отъ того, что здѣсь дѣло идетъ о равновѣсіи уже не единичнаго вещества, какъ въ случаѣ воды, но двухъ веществъ—воды и хлора. По мѣрѣ того, какъ возрастаетъ число веществъ, растетъ также число фазъ, которыя могутъ одновременно существовать.

Какъ вода съ паромъ или со льдомъ, т.-е. двѣ фазы воды, могутъ существовать одновременно при *различныхъ* температурахъ, но три фазы, именно вода, паръ и ледъ *только* при *одной* температурѣ, точно такъ же въ этомъ случаѣ могутъ существовать одновременно при различныхъ температурахъ три фазы, и должна существовать единственная точка, при которой можетъ оказаться четыре фазы. Такую точку находятъ, принявши ледъ за четвертую фазу. При температурѣ $-0,24^{\circ}$, дѣйствительно, ледъ, гидратъ хлора, хлорная вода и газообразный хлоръ могутъ существовать одновременно. Но эта возможность оказывается только при этой одной температурѣ; если температуру повысить, то ледъ исчезаетъ, и у насъ остается три фазы; при пониженіи температуры исчезаетъ хлорная вода, превращаясь въ ледъ и гидратъ хлора и опять остается три фазы.

Точно такъ же, какъ температура, *давленіе* въ этой точкѣ имѣетъ определенное значеніе. Оно равно 24,4 сант. При увеличеніи давленія, исчезаетъ газообразный хлоръ, при уменьшеніи—исчезаютъ другія фазы.

Всѣ эти отношенія совершенно сходны съ отношеніемъ одного вещества, только число фазъ увеличивается на одну каждый разъ, какъ увеличивается число составныхъ частей. Здѣсь дѣло идетъ о совершенно общемъ законѣ, который былъ выведенъ В. Джибсомъ. Этотъ „законъ фазъ“ выражается формулой:

$$P + F = B + 2.$$

Въ ней L' означаетъ число фазъ, K' число степеней свободы въ смыслѣ, указанномъ на стр. 128. B есть число составныхъ частей въ разсматриваемой системѣ. При одной составной части сумма фазъ и свободъ равняется тремъ, т.-е. однофазныя системы имѣютъ двѣ свободы, двухфазныя—одну и трехфазныя ни одной, какъ это было показано въ случаѣ воды, и всякаго другого вещества, которое можетъ существовать въ различныхъ состоянiяхъ. Въ системахъ изъ двухъ составныхъ частей требуется четыре фазы для того, чтобы получилась система безъ свободы, и каждая трехфазная система имѣетъ одну свободу. Впослѣдствiи выяснятся многократныя примененiя этого важнаго закона.

Химическiя свойства хлора. Хлоръ представляетъ собой вещество весьма дѣятельное въ химическомъ отношенiи; въ отличие отъ кислорода онъ дѣйствуетъ уже при обыкновенной температурѣ. Это живить не столько отъ того, что при дѣйстви хлора на другiя вещества освобождается гораздо больше энергiи, чѣмъ при соответствующихъ процессахъ съ кислородомъ; напротивъ, въ обоихъ случаяхъ она довольно одинакова. Замечательную химическую активность хлора скорѣе слѣдуетъ объяснить тѣмъ, что его реакцiи при обыкновенной температурѣ протекаютъ гораздо быстрее, чѣмъ реакцiи кислорода.

Въ этомъ можно убѣдиться опытами горѣнiя, которые по либшному виду совершенно сходны съ тѣмъ, что наблюдается у кислорода, но при этомъ нѣкоторыя вещества не требуютъ предварительно зажечь, потому что они воспламеняются сами собой.

Такъ, комочекъ сусальнаго золота (главнымъ образомъ, состоящаго изъ мѣди) моментально воспламеняется, если его броситъ въ стеклянку, наполненную хлоромъ; образуется хлористое соединенiе мѣди. Металлическая сурьма производитъ потокъ искръ, если тонкiй порошокъ ее всыпать въ хлоръ. Фосфоръ также воспламеняется въ хлорѣ самъ собой и сгораетъ блѣднымъ пламенемъ въ зеленоматомъ-бѣломъ, твердомъ веществѣ, обѣдающее на стѣнкахъ сосуда.

Горѣнiе безъ кислорода. Здѣсь мы видимъ явленiя со всеми существенными признаками горѣнiя въ газообразномъ кислородѣ. Отсюда слѣдуетъ вывести заключенiе, что для горѣнiя въ болѣе широкомъ смыслѣ не требуется соединенiя съ кислородомъ; напротивъ, къ такимъ явленiямъ могутъ приводить и другiе химическiе процессы, если они протекаютъ достаточно быстро и выделяютъ такое количество тепла, что на счетъ его продукты реакцiи могутъ накаливаться, т.-е. нагрѣваются по меньшей мѣрѣ до 500° .

Если при этомъ образуются газообразныя вещества, то появляется пламя, которое состоитъ изъ накаленныхъ газовъ; въ другомъ случаѣ видны бывають только раскаленные жидкiя или твердыя массы, какъ при горѣнiи желѣза (стр. 63).

Если допустить то, что было сказано на стр. 64 относительно быстрыхъ горѣнiй, то сейчасъ же становится понятно, что характерныя явленiя при дѣйстви хлора основываются на томъ, что здѣсь уже при обыкновенной температурѣ скорость химическихъ процессовъ достаточно велика.

Хлористыя и хлорныя соединения. Хлоръ можетъ соединяться съ большинствомъ элементовъ, среди которыхъ въ особенности всѣ металлы способны давать соединения съ хлоромъ. Названія этихъ соединений составляются такимъ образомъ, что къ названію элемента прибавляютъ слово „хлористый“, напримеръ, хлористая мѣдь, хлористая сурьма. Если элементъ даетъ нѣсколько соединений съ хлоромъ, то болѣе богатое отличаютъ прилагательнымъ „хлорный“ отъ болѣе бѣднаго, „хлористаго“ соединения; кромѣ того, различныя хлористыя соединения одного и того же элемента отличаютъ, указывая число соединительныхъ вѣсовъ хлора, напримеръ, треххлористый фосфоръ и пятихлористый фосфоръ.

Изъ различныхъ соединений, которые могутъ получаться изъ хлора, слѣдуетъ указать еще одинъ примѣръ. Если въ трубку помѣстить ме-

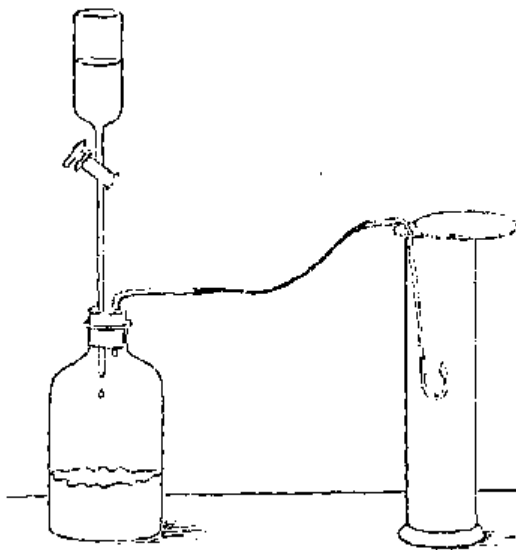


Рис. 60.

таллическій натрій и при нагреваніи пропускать черезъ нее токъ хлора, то оба элемента энергично соединяются съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Продуктомъ оказывается бѣлое кристаллическое вещество, легко растворимое въ водѣ, имѣющее соленый вкусъ и нѣтъмъ не отличающееся отъ обыкновенной *поваренной соли*. Слѣдовательно, поваренную соль можно назвать хлористымъ натріемъ, потому что она получается изъ элементовъ хлора и натрія.

Хлоръ и водородъ. Однимъ изъ самыхъ важныхъ соединений хлора является соединеніе его съ водородомъ. Если зажечь струю водорода и внести пламя въ цилиндръ съ хлоромъ (рис. 60), то водородъ продолжаетъ горѣть; только измѣняется цвѣтъ пламени изъ блѣдно-синяго въ блѣдно-зеленый. Горѣніе продолжается нѣкоторое время; въ концѣ-концовъ, пламя гаснетъ и зеленоватая окраска хлора въ ци-

цилиндръ исчезаетъ. Вместо него, оказывается безцвѣтный газъ, который при соприкосновеніи съ влажнымъ воздухомъ образуетъ густой бѣлый туманъ и поглощается водой гораздо легче, чѣмъ хлоръ. Если сплоснуть цилиндръ водой, то получается сильно кислая на вкусъ жидкость, которая не обезцвѣчиваетъ свѣтлѣ лакмусовой бумаги, какъ это дѣлаетъ хлоръ, но измѣняетъ ея окраску въ красную.

Что получилось при этомъ горѣніи водорода въ хлорѣ, можно догадаться. Мы уже знаемъ *соляную кислоту*, какъ вещество, изъ котораго можно получать и хлоръ, и водородъ; поэтому въ качестве продукта взаимодѣйствія между ними нужно ожидать соляную кислоту.

Въ самомъ дѣлѣ, водный растворъ нашего продукта горѣнія обнаруживаетъ тѣ же самыя свойства, что и соляная кислота. Въ разбавленномъ состояніи она имѣетъ сильно кислый вкусъ и окрашиваетъ синюю лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Правда, существуетъ еще много другихъ веществъ, имѣющихъ тѣ же свойства, однако, и при помощи реакцій, свойственныхъ только соляной кислотѣ, можно убѣдиться, что при горѣніи водорода въ хлорѣ дѣйствительно образуется только соляная кислота.

Непрямое образованіе соляной кислоты. Соединеніе хлора съ водородомъ, хлористый водородъ, можетъ получаться не только тогда, когда послѣдній элементъ имѣется въ свободномъ состояніи, но и въ очень многихъ случаяхъ при дѣйствіи хлора на другія соединенія, содержащія водородъ.

Однимъ примѣромъ было уже указать въ разложеніи воды на свѣту подъ влияніемъ хлора (стр. 166). Въ болѣе наглядной формѣ такой процессъ можно показать, если кусокъ бумаги, смоченной терпентиномъ, внести въ стеклянку съ хлоромъ. Терпентинъ состоитъ изъ водорода и углерода; хлоръ соединяется съ водородомъ спустя нѣсколько мгновеній съ сильнымъ разогрѣваніемъ и появленіемъ темно-краснаго пламени; въ то же самое время углеродъ выдѣляется въ формѣ черной сажи. Что при этомъ образовался хлористый водородъ, можно убѣдиться, если содержимое стеклянки промыть водой; оно имѣетъ тѣ же самыя свойства, что и продуктъ горѣнія водорода въ хлорѣ.

Одинаковыми отношеніями обуславливается горѣніе восковой свѣчки въ хлорѣ. Воскъ также состоитъ, главнымъ образомъ, изъ водорода и углерода (вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ кислорода). Если горящую восковую свѣчку помѣстить въ стеклянку съ хлоромъ, то она продолжаетъ горѣть, но пламя становится тускло-краснымъ и даетъ массу сажи или угля, потому что при этихъ условіяхъ хлоръ не можетъ соединиться съ углеродомъ. И въ этомъ случаѣ легко можно обнаружить образованіе хлористаго водорода.

На способности хлора отнимать водородъ у веществъ, его содержащихъ, и, слѣдовательно, разрушать ихъ, т.-е. превращать въ другія вещества, основываются нѣкоторые важныя техническія примѣненія хлора.

Съ одной стороны, хлоръ служитъ для бѣленія. Растительными волокнами, изъ которыхъ вырабатываются ткани и бумага, большей частью не бывають безцвѣтными, какими желательно имѣть ихъ для употребле-

ни, а также для того или другого окрашивания; они содержат въ себѣ природныя красящія вещества, которыя приходится изъ нихъ удалить. Для этого волокна обрабатываютъ хлоромъ, который отнимаетъ водородъ красящихъ веществъ и превращаетъ ихъ въ новыя безцвѣтныя соединенія.

Одновременно съ указаннымъ дѣйствіемъ подъ вліяніемъ хлора совершается другое, *окислительное* дѣйствіе. Оно основывается на взаимодействіи съ водой, которая, какъ мы уже видѣли, разлагается хлоромъ съ выдѣленіемъ кислорода. Если этотъ процессъ совершается въ присутствіи другихъ веществъ, могущихъ образовывать кислородныя соединенія, то особенно легко получаютъ эти соединенія, т.-е. вещества окисляются.

Съ другой стороны, хлоръ применяется для дезинфекціи и стерилизаціи. Это дѣйствіе также основывается на отнятій водорода, равно какъ и на окисленіи, которое претерпѣваютъ подъ вліяніемъ хлора пахучія предельныя вещества. Особенно сильнымъ ядомъ хлоръ является по отношенію къ микроорганизмамъ, дѣятельностью которыхъ обуславливается гниеніе, тѣніе и т. п. и которые играютъ роль въ распространеніи нѣкоторыхъ болѣзней. Примененіе хлора для такихъ цѣлей, къ сожалѣнію, ограничено тѣмъ обстоятельствомъ, что онъ оказывается весьма вреднымъ веществомъ и для высшихъ организмовъ и при нѣсколько значительномъ вѣдѣствіи можетъ вызывать опасныя послѣдствія.

Составъ хлористаго водорода. Соединеніе хлора съ водородомъ также подчиняется закону Гей-Люссака относительно простыхъ объемныхъ отношеній при взаимодействіи между газами (стр. 188). Въ самомъ дѣлѣ, хлоръ соединяется съ водородомъ въ *равныхъ* объемахъ и образовавшійся газообразный хлористый водородъ занимаетъ тотъ же самый объемъ, какой занимали передъ тѣмъ сѣмьлянные газы. Въ то время, какъ, слѣдовательно, при образованіи водяного пара наступало уменьшеніе объема и, вмѣсто трехъ объемовъ, получалось два, здѣсь имѣется соединеніе безъ измѣненія объема. Такимъ образомъ, нормальный вѣсъ газообразнаго хлористаго водорода получается, какъ половинная суммы нормальныхъ вѣсовъ хлора и водорода. Въ числахъ имѣемъ такой расчетъ:

$$\begin{aligned} \text{Cl}_2 + \text{H}_2 &= 2\text{HCl} \\ 70,90 + 2,02 &= 2 \times 36,46. \end{aligned}$$

Эти отношенія можно доказать какъ разложеніемъ хлористаго водорода или *аналитическимъ* путемъ, такъ и образованіемъ хлористаго водорода изъ его элементовъ или *синтетическимъ* путемъ.

Если черезъ соляную кислоту съ помощью двухъ платиновыхъ пластинокъ пропускать электрической токъ, то на одной платиновой пластинкѣ появляется хлоръ, на другой—водородъ. Электрический токъ вновь доставляетъ ту энергію, которая освобождалась при образованіи хлористоводороднаго газа изъ хлора и водорода и при раствореніи полученнаго газа въ водѣ, и такимъ образомъ позволяетъ выдѣлать обь элемента въ свободномъ состояніи. Подробности этого процесса позднѣе составятъ предметъ болѣе обстоятельныхъ разсужденій; здѣсь мы до-

вольствуемъ тѣмъ результатомъ, что электрическимъ токомъ соляная кислота разлагается и ея элементы выделяются каждый отдѣльно.

Опытъ производится въ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 56 (стр. 137). Если, замыкая токъ, начать разложение, наполнивъ аппаратъ вѣрнкой соляной кислотой, то сначала замѣчается выдѣленіе газа только на одномъ электродѣ, и газъ оказывается водородомъ. На другомъ электродѣ получается желто-зеленое окрашиваніе, потому что выдѣляющійся хлоръ растворяется въ соляной кислотѣ. Мало-по-малу она насыщается хлоромъ и газъ правильно выдѣляется на обоихъ пластинкахъ или «электродлахъ».

Выпустивши первыя порціи газомъ черезъ отверстіи тараповъ, легко убѣдиться въ томъ, что оба колѣна аппарата въ одно и то же время равномерно наполняются газомъ, что, следовательно, при разложеніи соляной кислоты дѣйствительно получаются одинаковыя объемныя количества обоихъ газомъ.

Что одинъ газъ представляетъ собой водородъ, легко заключить по бѣдному пламени, которымъ онъ горитъ на воздухѣ. Другой газъ опредѣляется, какъ хлоръ, уже по своему запаху; запахъ и обезцвѣчивающее дѣйствіе на лакмусовую бумагу подтверждаютъ диагнозъ.

Образованіе хлористаго водорода изъ элементовъ. Если, съ другой стороны, приготовить смѣсь равныхъ объемовъ хлора и водорода, то, подобно гремучему газу, она можетъ воспламениться отъ электрической искры и со взрывомъ превращается безъ остатка въ соляную кислоту. При этомъ, между прочимъ, слѣдуетъ обратить вниманіе на нѣкоторыя замѣчательныя явленія.

Смѣсь равныхъ объемовъ хлора и водорода превращается въ хлористый водородъ не только отъ повышенія температуры; *светомъ* также вызываетъ это соединеніе. Слабый свѣтъ, разсѣянный дневной свѣтъ въ комнатѣ, дѣйствуетъ довольно медленно; сильный свѣтъ, солнечныя лучи, наоборотъ, вызываетъ такое быстрое дѣйствіе, что получается сильный взрывъ.

Опытъ можно производить въ слѣдующемъ видѣ. Одну стеклянку изъ бѣлаго стекла обычнымъ способомъ наполняютъ хлоромъ, а другую одинаковаго объема—водородомъ. Въ помещеніи, освѣщенномъ издали одной лишь свѣчей, стеклянку съ водородомъ переорачиваютъ горломъ внизъ на стеклянку съ хлоромъ, удаливши прочь обѣ пробки; для болѣе плотнаго соединенія можно положить между стеклянками каучуковое кольцо и для болѣе удобнаго обращенія обѣ стеклянки сдвигиваютъ въ штативѣ, какъ указано на рис. 61. Переворачивалъ нѣсколько разъ, стеклянки, переѣмиваютъ содержимое, затѣмъ раздвигаютъ стеклянки, закрываютъ ихъ пробками и завертываютъ въ черную бумагу или ставятъ въ картонныя футляры, непроницаемыя для свѣта.

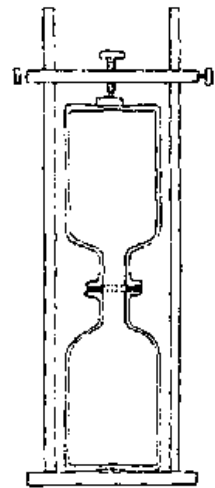


Рис. 61.

Если одну из этих стклянок вставить на прямой солнечный светъ, съ предосторожностями, чтобы не причинить какого-нибудь вреда отъ разлетающихся стеклянныхъ осколковъ, то происходитъ сильный взрывъ. Напротивъ, если другую стклянку оставить стоять въ комнатѣ, не слишкомъ сильно освѣщенной, то въѣдшимъ образомъ въ ней ничего не происходитъ. Впрочемъ, спустя некоторое время, въ зависимости отъ силы свѣта, зеленая окраска хлора исчезаетъ и содержимое стклянки оказывается безцвѣтнымъ. Если теперь горло стклянки погружить въ ртуть и потомъ открыть пробку, то ни газъ не выходитъ, ни ртуть не входитъ въ стклянку, — значить, соединеніе обоихъ газовъ произошло безъ измѣненія объема ¹⁾.

Если же поместить стклянку надъ водою, то вода, растворяя хлористый водородъ, быстро устремляется внутрь стклянки. Обыкновенно

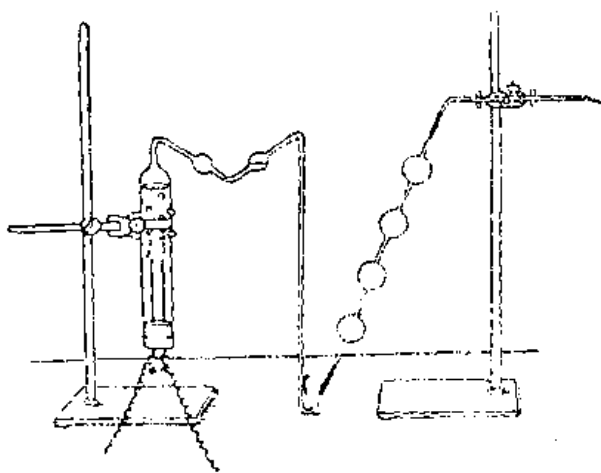


Рис. 62.

остается небольшой остатокъ газа, потому что по самымъ условіямъ опыта невозможно употребить чистыхъ газовъ, а также трудно въ точности уравнивать ихъ объемы. Пода своимъ извѣстнымъ вкусомъ и краснымъ окрашиваніемъ синяго лакмуса доказываетъ, что образовалась соляная кислота.

Электролитическая смѣсь хлора и водорода. Удобнѣе и независимо отъ солнечнаго свѣта тѣ же самыя отношенія можно наблюдать слѣдующимъ образомъ. Въ сосудѣ (рис. 62), снабженномъ двумя электродами изъ угля (тонкіе угли для вольтовой дуги) или платины, концентрированная соляная кислота разлагается электрическимъ токомъ. Полученные газы при этихъ условіяхъ тотчасъ же смѣшиваются,

¹⁾ Иногда входитъ немного ртути, если газы не были сухи и часть образовавшагося хлористаго водорода растворилась въ избыточной водѣ. Поэтому нужно тщательно высушивать газы и наполнить стклянку съ водородомъ прежде всего также путемъ вытѣсненія, переворачивая ее вверхъ дномъ и опускающая черезъ трубку, доходящую до дна.

и послѣ того какъ выдѣленіе длилось въ теченіе получаса или цѣлаго часа, устанавливается правильное отношеніе объемовъ. Въ шарикахъ, въ которые раздута газоотводная трубка, находится нѣсколько капель воды, которая служитъ для освобожденія газа отъ увлекаемой соляной кислоты. Изъ трубки примыкаетъ рядъ шаровъ, выдутыхъ изъ тонкаго стекла и соединенныхъ тонкостѣнными капиллярами; діаметръ ихъ можетъ быть отъ 4 до 7 смм. Путемъ вытѣсненія они наполняются смѣсью хлора и водорода: такъ какъ эта смѣсь тяжелѣе воздуха, то рядъ шариковъ помѣщаютъ вертикально и газъ проводятъ снизу. Все это должно производиться въ отсутствіи дневного свѣта, при слабомъ освѣщеніи; удобнѣе всего для этого лампа съ желтымъ стекломъ, употребляемая для фотографическихъ цѣлей. Послѣ, по крайней мѣрѣ, получасового пропусканія газа оба конца цѣпочки изъ шариковъ закрываютъ предварительно пробками изъ воска и приступаютъ къ запечатанію отдѣльныхъ шариковъ.

Хотя смѣсь хлора и водорода взрываетъ отъ нагреванія, однако, съ помощью маленькаго газового пламени удастся безопасно расплавить и, расплавивъ, запаять капилляры. Непосредственно нагреваемый газъ, разумеется, сгораетъ въ хлористый водородъ, но такъ какъ выдѣляемая теплота поглощается стеклянными стѣнками трубки, то горѣніе не распространяется внутрь шариковъ.

Съ приготовленными такимъ образомъ шарами, заключающими смѣсь хлора и водорода, можно также производить описанные опыты; взрывы ихъ совершенно безопасны, такъ какъ легкіе стеклянные осколки едва ли могутъ причинить вредъ. Выбѣто солнечнаго свѣта, взрывъ можно также вызвать свѣтомъ горящаго магнія, вдувая въ огонь порошокъ магнія, насыщенный въ стеклянную трубку шириной въ одинъ сантиметръ, или пользуясь лампой, которая употребляется для моментальнаго фотографированія.

Фотохимическія дѣйствія. На основаніи описанныхъ опытовъ выходитъ, что дѣйствіе свѣта на хлоро-водородный газъ, сходное съ дѣйствіемъ его на хлорную воду (стр. 166), состоитъ въ томъ, что скорости соединенія обѣихъ составныхъ частей возрастаетъ подъ вліяніемъ свѣта. Какъ неоднократно объявлялось, мы имѣемъ основаніе допустить, что въ каждой системѣ, въ которой могъ бы происходить какой-нибудь химическій процессъ, таковой, дѣйствительно, и совершается, хотя иногда лишь съ неизмѣримо малой скоростью. Для смѣси хлора и водорода мы также должны будемъ сдѣлать такое допущеніе, и дѣйствіе свѣта состоитъ въ томъ, что указанная неизмѣримо малая скорость увеличивается до измѣримыхъ размѣровъ.

Дѣйствительно, соответствующими изслѣдованіями было доказано, что скорость превращенія хлора и водорода въ соляную кислоту пропорціональна смѣси дѣйствующаго свѣта.

* Характеръ дѣйствія свѣта еще довольно неясенъ. Нельзя допустить, чтобы при этомъ процессѣ затрачивалась свѣтовая энергія. При соединеніи газовъ совсѣмъ не потребляется энергія; наоборотъ, она освобождается въ довольно значительномъ количествѣ, какъ это доказываютъ явления взрывовъ и самопроизвольное распространеніе воспламененія

по всей длине трубки, при зажигании смеси на одном конце. Так как совершенно сухая смесь хлора и водорода совсем не чувствительна к свѣту, то, принимая во внимание еще некоторые другіе факты, становится понятнымъ, что здѣсь дѣло идетъ о болѣе сложномъ процессѣ при участіи элементовъ воды.

Соляная кислота. Соляная кислота имѣется въ продажѣ въ видѣ жидкости, похожей на воду; чистая кислота—бесцвѣта, между тѣмъ какъ неочищенная имѣетъ желтый цвѣтъ, отъ примѣси желѣза. Жидкость, которую называютъ соляной кислотой, не представляетъ собой чистаго хлористаго водорода, но лишь его водный растворъ. Чистый хлористый водородъ есть газъ и въ такомъ видѣ его неудобно примѣнять и пересылать. Поэтому и употребляется водный растворъ, содержащій хлористаго водорода нѣсколько болѣе одной трети по вѣсу. Растворы съ такимъ или большимъ содержаніемъ хлористаго водорода дымить на воздухѣ, теряя газъ, растворы же, содержащіе менѣе 20 процентовъ, при комнатной температурѣ уже не дымятъ.

Чтобы получить чистый хлористо-водородный газъ изъ его раствора, т.-е. продажной соляной кислоты, для этого нужно отнять воду. Такое средство мы уже знаемъ; это—концентрированная серная кислота; приборъ для полученія газа состоитъ изъ колбы, наполненной концентрированной серной кислотой, въ пробку вставлена капельная воронка и газоотводная трубка; конецъ капельной воронки вытянутъ въ такую трубку, доходящую до дна колбы; воронка наполняется дымящейся соляной кислотой. Кранъ, открывши кранъ, медленно спускать соляную кислоту въ серную, то послѣдняя отнимаетъ воду и хлористый водородъ выдѣляется въ газообразномъ видѣ.

Верхняя часть колбы, въ которой выдѣляется газъ, остается бесцвѣтной; следовательно, хлористый водородъ—бесцвѣтный газъ. Его нельзя собирать надъ водой, точно такъ же неудобно собирать его путемъ вытѣсненія, потому что хлористый водородъ немного тяжелѣе воздуха, но можно собирать его надъ ртутью, потому что на ртуть онъ не действуетъ, если только оба вещества чисты.

* Примѣненіе ртути для собиранія такихъ обильно растворяющихся въ водѣ газовъ беретъ начало отъ Пристлея (1780) и въ свое время составило важный моментъ, такъ какъ непосредственно привело къ открытію нѣлаго ряда газовъ, которые растворяются въ водѣ и о которыхъ поэтому ничего не могли знать. Ртутная ванна для такихъ работъ дѣлается обыкновенно изъ фарфора и имѣетъ форму, для наполненія которой требуетъ какъ можно меньше довольно дорогого металла.

Свойства хлористаго водорода. Хлористый водородъ—бесцвѣтный газъ, плотность котораго, соотвѣтственно формулѣ HCl , равняется 36,5; поэтому онъ немного тяжелѣе воздуха. Давленіемъ и охлажденіемъ его можно превратить въ жидкость; при -113° газъ становится твердымъ. Жидкій хлористый водородъ кипитъ при атмосферномъ давленіи -80° ; при 0° упругость его составляетъ 2,8 атм.

Жидкій хлористый водородъ представляетъ собой бесцвѣтную, довольно индифферентную жидкость, которая немного позволяетъ узнать о той химической способности къ реакціямъ, свойственной вод-

ного раствора. Жидкость не действует на металлы, не окрашивается лакмусом, не обнаруживается (при тщательном устраниии воды) ни одного из свойств кислоты. Эта замѣчателная противоположность съ воднымъ растворомъ имѣетъ важное значеніе и поздибе получить свое объясненіе.

Изъ другихъ свойствъ хлористаго водорода самымъ замѣчательнымъ является его значительная растворимость въ водѣ. При комнатной температурѣ одинъ объемъ воды поглощаетъ 450 объемовъ газа. При раствореніи выдѣляется значительное количество тепла, что указываетъ на какой-то процессъ между водой и хлористоводороднымъ газомъ. Этотъ процессъ особаго рода и поздибе будетъ разъясненъ болѣе подробно.

Можно показать значительную растворимость хлористаго водорода въ водѣ, если при помощи загубной пипетки впустить немного воды черезъ ртуть въ цилиндръ, въ которомъ собранъ газъ. Ртуть моментально поднимается и, если газъ былъ чистъ, сразу заполняетъ цилиндръ. Обыкновенно остается все-таки пузырекъ воздуха, потому что трудно устранить послѣдніе слѣды постороннихъ газовъ (рис. 63).

Вслѣдствіе растворенія хлористаго водорода, прибавленная вода превратилась въ соляную кислоту. Если подвеситъ подъ ртуть кусочекъ металлическаго магнія и дать ему подняться въ соляную кислоту, то онъ разлагаетъ кислоту, соединяясь съ хлоромъ и освобождая водородъ. Когда окончится выдѣленіе газа, легко убѣдиться, что газъ представляетъ собой водородъ и что его объемъ составляетъ половину первоначальнаго объема хлористоводороднаго газа¹⁾.

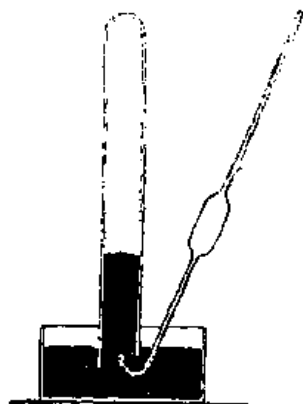


Рис. 63.

Раствореніе хлористаго водорода въ водѣ. Если для приготовления водной соляной кислоты хлористый водородъ пропускаютъ воду въ очень большихъ количествахъ, то необходимо, въ виду энергичности растворенія, принимать нѣкоторыя мѣры предосторожности. Аппаратъ для этого изображенъ на рис. 64. Въ *A* получается хлористоводородный газъ; *B* пустая промышная стеклянка, *C*—на половину наполненная водой. Обѣ стеклянки соединены такъ, что въ *B* газъ входитъ черезъ короткую и выходитъ черезъ длинную трубку; *C*, наоборотъ, при-

¹⁾ Для удачи опыта необходимо предварительно тщательно высушить аппаратъ, такъ какъ иначе объемъ хлористаго водорода, вслѣдствіе его значительной растворимости въ водѣ, оказывается слишкомъ малымъ. Не надо также забывать привести газъ къ первоначальному давленію; проще всего это достигается, если, закрывши цилиндръ подъ ртутью, перенести его въ большой сосудъ съ водой и погрузить на столько, чтобы вода снаружи и внутри стояла на одной высотѣ. При этомъ предполагается, что и при измѣреніи надъ ртутью хлористый водородъ находится подъ атмосфернымъ давленіемъ.

нимаетъ газъ черезъ длинную трубку. Когда газъ выдѣляется, то сначала онъ заполняетъ пустую стеклянку и затѣмъ переходитъ въ *C* и растворяется въ водѣ; примѣняемый воздухъ выходитъ черезъ короткую трубку. Когда выдѣленіе газа случайно прекратилось, то вода, если бы не было зѣва въ стекляннѣ *B*, вслѣдствіе растворенія газа, попадала бы въ колбу *A*, гдѣ получается газъ; отъ дѣйствія воды на концентрированную серную кислоту могъ бы послѣдовать взрывъ и во всякомъ случаѣ опытъ пропалъ бы. Отъ этого предохраняетъ стеклянка *B*; при обратномъ токъ вода можетъ попасть только въ эту стеклянку и при дальнѣйшемъ уменьшеніи давленія въ *A* воздухъ изъ *C* поступаетъ черезъ жидкость, находящуюся въ *B*. Если давленіе снова возрастаетъ въ *A*, то жидкость сначала обратно выталкивается изъ *B* въ *C*, и дальнѣйшее раствореніе происходитъ правильно.

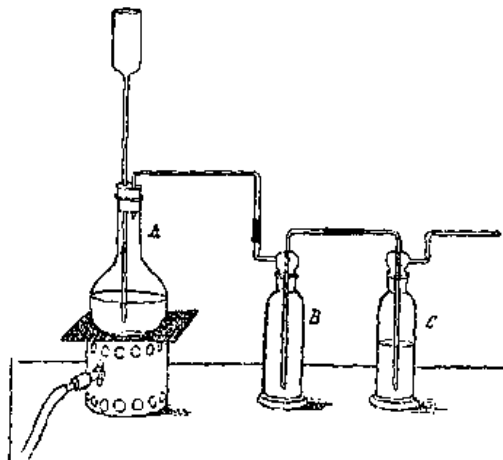


Рис. 64.

Кромѣ только-что описанной предохранительной стеклянки, существуютъ еще нѣкоторые другія приспособленія противъ перетягиванія жидкости въ сосудъ, въ которомъ получается газъ. Проще всего вставлять въ пробку аппарата открытую воронку (рис. 64). Легко самому представить, какъ будетъ дѣйствовать аппаратъ въ случаѣ пониженія давленія газа.

Если въ водѣ растворить нѣсколько ббльшій количества хлористаго водорода, то, вслѣдствіе выдѣленія тепла, температура раствора повышается до нежелательной высоты. Въ такомъ случаѣ растворъ охлаждають, помѣщая стеклянку въ холодную воду или окружая ее льдомъ.

При техническомъ приготовленіи соляной кислоты хлористый водородъ готовится, понятнo, не тѣмъ способомъ, которымъ мы пользовались; въ этомъ случаѣ хлористый водородъ получаютъ дѣйствіемъ серной кислоты на поваренную соль, естественнo одному химическому процессу, теорія котораго можетъ быть изложена лишь позднѣе.

Хлористый водородъ и вода. Большинство газовъ растворяется въ водѣ въ значительно меньшемъ количествѣ, чѣмъ хлористый водородъ, и при этомъ слѣдуетъ закону Генри, по которому растворенное количество газа пропорционально давлению. Въ случаѣ хлористаго водорода этотъ законъ даже приблизительно не выполняется; напротивъ, большая часть кислоты поглощается независимо отъ давления, а повышение давления обуславливаетъ лишь незначительное увеличеніе содержанія хлористаго водорода.

Это отношеніе указываетъ, что при раствореніи хлористаго водорода наступаетъ еще особенный химическій процессъ. Этотъ процессъ состоитъ въ томъ, что элементы хлористоводородной кислоты въ водномъ растворѣ переходятъ въ другое состояніе. Весьма замѣчательно, что безводный хлористый водородъ въ жидкомъ видѣ не обнаруживаетъ свойствъ кислоты (стр. 177), хотя и содержитъ ея элементы; это происходитъ отъ того, что составныя части хлористаго водорода проявляютъ свои характерныя свойства только тогда, когда, растворяясь въ водѣ, онѣ переходить въ другое состояніе.

Когда хлористый водородъ растворяется въ водѣ, наступаютъ два процесса. Часть кислоты, и тѣмъ большая, чѣмъ слабѣе растворъ, переходитъ въ новое состояніе; другая растворяется безъ измѣненія, въ видѣ хлористаго водорода. Закону Генри относительно раство-

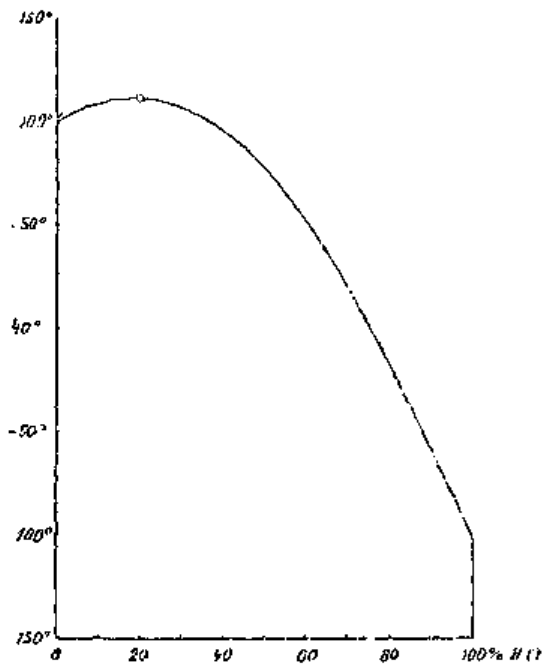


Рис. 65.

ровъ газовъ подчиняется только вторая часть; поэтому растворенное количество возрастаетъ гораздо медленнѣе, нежели давление.

Въ связи съ этимъ находится еще другое замѣчательное явленіе. Хлористый водородъ въ чистомъ состояніи кипитъ подъ атмосфернымъ давлениемъ при 102° ; вода кипитъ при 100° . Поэтому можно было бы предполагать, что водные растворы соляной кислоты имѣютъ точки кипѣнія, лежащія между этими двумя температурами. Однако, это имѣетъ мѣсто лишь у очень концентрированныхъ растворовъ; слабѣе же растворы кипятъ выше 100° ; такъ что отъ прибавленія къ водѣ очень летучаго вещества летучесть не увеличивается, но уменьшается.

Зависимость между составомъ и точкой кипѣнія представлена линіей рис. 65, на которомъ въ горизонтальномъ направленіи нанесено

процентное содержаніе хлористаго водорода, въ вертикальномъ—точка кипѣнія при атмосферномъ давленіи. Какъ видно, линія достигаетъ высшей точки 110° при 20% содержаніи кислоты и всѣ другія смѣсьи кипятъ ниже, чѣмъ 20% хлористый водородъ.

Исслѣдствіе этого, при дестилляціи получается слѣдующее отношеніе. Мы можемъ напередъ сказать, что смѣсь при дестилляціи, очевидно, можетъ измѣняться только въ такомъ смыслѣ, что ея точка кипѣнія *повышается*, потому что болѣе летучая, т. е. ниже кипящая часть, сначала должна переходить и остатокъ необходимымъ образомъ долженъ кипѣть выше, чѣмъ первоначальная смѣсь. Если теперь содержаніе кислоты ниже 20% , то должна перегоняться болѣе кипящая, слабая кислота и оставаться болѣе крѣпкая, выше кипящая. Это продолжается до тѣхъ поръ, пока остатокъ не будетъ содержать 20% . Такая кислота уже не можетъ оставлять послѣ себя никакого выше кипящаго остатка, потому что она сама имѣетъ самую высшую точку кипѣнія. Поэтому она должна перегоняться *безъ измѣненія*, какъ это показали и опыты.

Если, наоборотъ, исходить изъ кислоты, содержащей больше 20% , то должна перегоняться болѣе крѣпкая кислота, потому что болѣе слабая имѣетъ высшую точку кипѣнія и потому она остается. Но и это раздѣленіе продолжается не безпредѣльно, потому что, какъ только опять достигается содержаніе въ 20% , больше не можетъ образоваться кислоты съ болѣе высокой точкой кипѣнія, потому что таковой нѣтъ, и жидкость должна перегоняться безъ измѣненія.

Такимъ образомъ можно исходить изъ кислоты какой угодно концентраціи; если ее дестиллировать, то, въ концѣ-концовъ, всегда въ остаткѣ получается 20% кислота, а въ дестиллятѣ оказывается болѣе слабая или болѣе крѣпкая кислота, смотря по тому, изъ какой кислоты исходили, т. е. содержала ли она менѣе или болѣе 20% хлористаго водорода.

* Иногда приходится встрѣчаться съ ошибочнымъ мнѣніемъ, по которому эта кислота съ постоянной точкой кипѣнія считается за опредѣленное химическое соединеніе. Химическаго соединенія здѣсь нѣтъ, потому что составъ кислоты съ постоянной точкой кипѣнія зависитъ отъ давленія, при которомъ производится перегонка. При $2,3$ атм. она содержитъ 18% и при $0,066$ атм.— 23% хлористаго водорода.

* Напротивъ, на основаніи только-что изложенныхъ соображеній можно будетъ высказать общее положеніе, что будетъ перегоняться каждый растворъ съ постояннымъ составомъ, точка кипѣнія котораго лежитъ выше, чѣмъ у смежныхъ съ нимъ по концентраціи. Совершенно такъ же рассуждая, легко убѣдиться, что путемъ дестилляціи нельзя раздѣлить и растворы, точка кипѣнія которыхъ лежитъ ниже, чѣмъ двухъ смежныхъ. Только здѣсь оказывается растворъ неизмѣннаго состава не въ остаткѣ, а въ дестиллятѣ.

* Изложенныя при соляной кислотѣ отношенія объясняютъ, наконецъ, одно явленіе, которое очень рѣзко бросается въ глаза у хлористоводороднаго газа и также замѣчается у концентрированной соляной кислоты: способность этихъ веществъ *дымить* на воздухѣ. Извѣ-

стно, что горячая вода на воздухъ дымить или образуетъ туманъ, потому что, вслѣдствіе своей болѣе высокой температуры, она отдѣляетъ водяной паръ въ большемъ количествѣ, чѣмъ можно его получить въ парообразномъ состояніи при температурѣ воздуха. Но вода, имѣющая температуру воздуха, никогда не образуетъ тумана, потому что она не можетъ вообще выдѣлить водяного пара больше того, сколько можетъ его содержаться въ воздухѣ въ парообразномъ состояніи. Концентрированная соляная кислота, напротивъ, дымить даже безъ нагреванія.

* Причина лежитъ въ томъ, что испаряющійся хлористый водородъ, встрѣчая въ воздухѣ водяной паръ, образуетъ съ нимъ жидкость, у которой упругость пара гораздо меньше, чѣмъ у концентрированной соляной кислоты. Поэтому такой растворъ долженъ спускаться въ видѣ тумана. Слѣдовательно, слабая кислота не дымить потому, что ея пары не могутъ образовать съ водянымъ паромъ воздуха труднѣе летучаго раствора, такъ какъ они богаче водой, чѣмъ трудно летучая 20% кислота. Съ другой стороны, концентрированная кислота дымить только во влажномъ воздухѣ; если внести еще болѣе концентрированную кислоту въ стеклянку, высушенную внутри сѣрною кислотой, то незамѣтно никакихъ слѣдовъ дыма или тумана.

Изъ этихъ разсужденій можно заключить, что всякое вещество, которое можетъ съ водой образовать растворъ (или соединеніе) съ болѣе высокой точкой кипѣнія, должно дымить во влажномъ воздухѣ, между тѣмъ какъ у веществъ, не обладающихъ этимъ свойствомъ, этого никогда не происходитъ. Въ дальнѣйшемъ мы часто будемъ имѣть случаи примѣнять и подтверждать это положеніе.

Свойства кислотъ. Соляная кислота или водный растворъ хлористаго водорода представляетъ сильную кислоту. Названіе *кислота* соединяетъ въ себѣ цѣлый рядъ свойствъ, которыя вообще принадлежатъ веществамъ различнаго состава. Наиболѣе давно известное изъ этихъ свойствъ есть кислый вкусъ, которымъ, какъ мы знаемъ, обладаютъ весьма различныя вещества. Другое свойство, обнаруживаемое всѣми веществами съ кислымъ вкусомъ, составляетъ способность окрашивать въ красный цвѣтъ лакмусовую краску (стр. 157). Третье общее свойство заключается въ томъ, что при соприкосновеніи съ некоторыми металлами, какъ цинкомъ или магниемъ, они выдѣляютъ водородъ.

Это послѣднее свойство для насъ болѣе важно. Что оно принадлежитъ всѣмъ кислымъ веществамъ, это можно испытать, смѣшавши съ порошкомъ магнія различныя кислыя жидкости, напримеръ, уксусъ, кислый сокъ фруктовъ, разведенную соляную или сѣрную кислоту, разведенную лимонную кислоту и т. д. Во всѣхъ случаяхъ наблюдается болѣе или менѣе сильное выдѣленіе газа, и испытаніе газа показываетъ, что это—водородъ.

Если мы вводимъ названіе кислотъ для веществъ съ указанными свойствами, то мы можемъ сказать, что всѣ кислоты содержатъ въ себѣ водородъ, который онѣ выдѣляютъ при дѣйствіи магнія. Можно было бы возразить, что водородъ берется изъ воды, въ которой были растворены всѣ кислоты; между тѣмъ мы знаемъ уже относительно соляной

кислоты, что она содержитъ въ себѣ водородъ, в химическій анализъ показать то же самое относительно всѣхъ другихъ кислотъ. Съ другой стороны, вода при комнатной температурѣ замѣтно не дѣйствуетъ на магній.

Не всѣ соединенія водорода имѣютъ только-что указанныя свойства; у воды ихъ нѣтъ, равно какъ и у виннаго спирта, каменноугольнаго масла, стеарина и т. д.; относительно содержанія водорода въ этихъ веществахъ легко можно убѣдиться, если зажечь ихъ и держать надъ пламенемъ чистый, сухой стаканъ; онъ тотчасъ же покрывается росой изъ водяныхъ капелекъ. Следовательно, съ водородомъ кислоты должно быть связано еще особенное, упомянутое на стр. 179 состояніе, благодаря которому онъ получаетъ свойство, принадлежащее только кислотамъ. Эти особенныя отношенія вскорѣ будутъ разсматриваться.

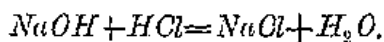
Кислоты и основанія. Свойства, которыми мы пользовались для того, чтобы узнавать кислоты, исчезаютъ при прибавленіи къ кислотамъ жидкостей хлористаго натра (стр. 149). Ясно всего это можно замѣтить по измѣненію окраски лакмуса. Слабая соляная кислота окрашивается въ красній цвѣтъ отъ одной капли лакмусоваго раствора; если теперь постепенно прибавлять въ нее растворъ хлористаго натра, то сначала окраска остается безъ измѣненія; затѣмъ при приливаніи натра въ жидкости появляются синія пятна, исчезающія при перемѣшиваніи, и, въ концы-концовъ, вся жидкость моментально становится синей. При аккуратной работѣ легко можно замѣтить, что послѣдніе производитъ одна послѣдняя капля раствора натра.

Въ то же самое время исчезли всѣ другія свойства кислотъ. Жидкость не имѣетъ больше кислаго вкуса и съ магніемъ не выдѣляетъ водорода. Тѣ же самые опыты можно продолжать со всѣми другими кислотами.

На основаніи этого при взаимодействіи соляной кислоты и хлористаго натра долженъ былъ имѣть мѣсто какой-то химическій процессъ. Это выясняется при выпариваніи жидкости: получается остатокъ, который по всѣмъ свойствамъ оказывается *поваренной солью*.

Мы знаемъ, что поваренная соль состоитъ изъ хлора и натрія (стр. 170). Если хлористый натръ и соляная кислота даютъ поваренную соль, то остальные содержащіяся въ нихъ вещества должны перейти во что-то другое. Эти другія вещества суть: водородъ изъ соляной кислоты и кислородъ илюсь водородъ изъ хлористаго натра. Но это даетъ какъ разъ составъ воды, и вода, въ самомъ дѣлѣ, является вторымъ продуктомъ при дѣйствіи хлористаго водорода на хлористый натръ.

Отношенія представляются ясныя, если химическій процессъ написать въ видѣ формулы:



Точно такъ же на опытѣ можно убѣдиться относительно образованія воды. Если черезъ нѣсколько кусочковъ натра пропускать сухой хлористоводородный газъ, то съ сильнымъ разогрѣваніемъ выдѣляется водяной паръ, который можно сгустить, и въ остаткѣ послѣ достаточнаго дѣйствія остается поваренная соль.

Есть еще много веществъ, которыя, подобно ѣдкому натру, унвчтшаютъ свойства кислотъ и даютъ новыя вещества съ одновременнымъ образованіемъ воды. Если только они растворимы въ водѣ, ихъ легко можно узнать по тому, что они лакмусовую краску, покрашившую отъ кислоты, снова окрашиваютъ въ синій цвѣтъ и лишаютъ кислоты способности выдѣлять водородъ при дѣйствіи магнія или другихъ металловъ. Это—тѣ самыя вещества, съ которыми мы прежде (стр. 151) познакомились, какъ съ соединеніями металловъ съ гидроксидомъ и которыя называли основаніями.

* Названіе основаній (bases) происходитъ отъ того, что эти вещества представляютъ щелочную составную часть солей, между тѣмъ какъ большинство кислотъ можетъ быть удалено болѣе или менѣе легко путемъ нагреванія. На болѣе прочную по отношенію къ нагреванію составную часть, въ прежнее время смотрѣли, какъ на болѣе важную, и называли ее основаніемъ или базисомъ.

Отношенія при соединеніи кислотъ и основаній. Процессъ, совершающійся между основаніями и кислотами и ведущій къ образованію соли илюсь вода, предполагаетъ нпюль опредѣленное количественное отношеніе между тѣмъ и другимъ. Если мы прибавляемъ основаніе къ кислотѣ, то водорода исчезаетъ столько, сколько требуется его для образованія воды изъ гидроксида, именно, 1,01 гр. водорода на 17,01 гр. гидроксида. До тѣхъ поръ, пока еще имѣется избытокъ водорода, жидкость будетъ показывать кислую реакцію, потому что она не нарушается присутствіемъ другихъ веществъ. При непрерывномъ прибавленіи основанія, въ концѣ-концовъ, доходятъ до такого момента, когда вся кислота исчезла, но нѣтъ еще избытка основанія. Такая жидкость не будетъ показывать ни реакцій кислотъ, ни реакцій основаній, въ особенности она не будетъ окрашивать лакмуса ни въ синій, ни въ красный цвѣтъ, но у него будетъ сохраняться собственный фиолетовый цвѣтъ. Такую жидкость называютъ *нейтральной*. Это свойство имѣетъ чистая вода и растворы большинства солей. Напрямѣръ, поваренная соль даетъ нейтральные растворы.

* Этими явленіями можно пользоваться для нѣкоторыхъ цѣлей. Когда приходится составлять соли изъ кислотъ и основаній, то лакмусъ, лучше всего бумага, налитая лакмусомъ, служитъ для опредѣленія, взяты ли составныя части въ правильныхъ отношеніяхъ; пока синія лакмусовая бумага еще окрашивается въ красный цвѣтъ, значитъ, не достаточно основанія; если красный лакмусъ окрашивается въ синій цвѣтъ, то не хватаетъ кислоты.

* Разнымъ образомъ лакмусовая бумага можетъ служить признакомъ того, не содержитъ ли данная соль примѣсей кислоты или основанія.

Взаимное измѣреніе кислотъ и основаній. Но самымъ важнымъ является примѣненіе указанныхъ именій для измѣренія количества или концентрации кислотъ и основаній. Если пользоваться постоянно однимъ и тѣмъ же растворомъ натра, то его количество, которое требуется для нейтрализаціи различныхъ растворовъ какой-нибудь кислоты, будетъ пропорціонально количествамъ кислоты.

Основанный на этомъ способъ измѣренія производится слѣдующимъ образомъ. Растворъ натра наливается въ трубку, диаметромъ отъ 1 до 2-хъ сант., раздѣленную съ помощью вытравленныхъ штриховъ на кубическіе сантиметры и ихъ доли и снизу зашпировавша краномъ. Въ большинствѣ случаевъ для этого служитъ кусокъ каучуковой трубки, сжимаемой латунинымъ, зажимнымъ краномъ; для лучшаго регулированія стока жидкости снизу надѣта еще вытянутая стеклянн.я трубочка. Аппаратъ называютъ *бюреткой* (рис. 66).

Для того, чтобы измѣрить въ данной пробѣ количество кислоты, напримеръ, слабой соляной кислоты, къ ней прибавляютъ каплю лакмусоваго раствора, бюретку выставляютъ до нулевого дѣленія растворомъ

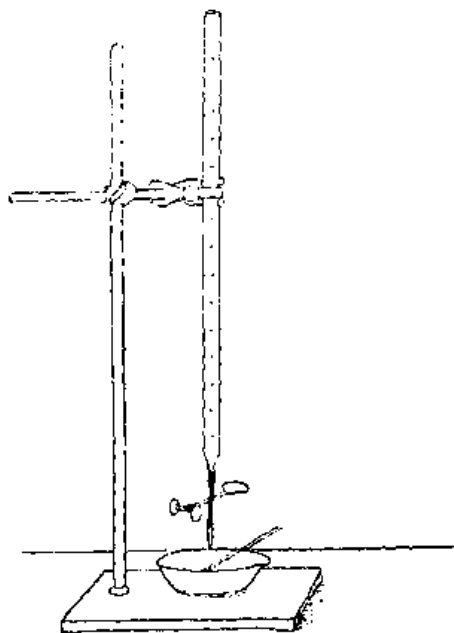


Рис. 66.

натра и смотрятъ за тѣмъ, чтобы въ кранѣ и наконечникѣ не было пузырьковъ воздуха. Затѣмъ начинаютъ приливать въ кислоту ѣдкаго натра пока ея красная окраска сразу не превратится въ синюю. Наступленіе этого момента можно предусмотрѣть, потому что незадолго передъ этимъ появляются мѣстныя посинѣнія тамъ, гдѣ ѣдкій натръ плавается въ кислоту; сначала посинѣнія еще исчезаютъ при помѣшиваніи. Тогда ѣдкій натръ прибавляютъ по каплямъ и можно измѣрить съ точностью до одной капли количество, при которомъ какъ разъ наступаетъ синее окрашеніе. На шкалѣ бюретки можно отсчитать израсходованное количество раствора ѣдкаго натра и по немъ вычислить количество кислоты.

Для этой цѣли нужно знать содержаніе натроннаго раствора.

Обыкновенно его устанавливаютъ такимъ образомъ, что соединительный вѣсъ 40,06 гр. ѣдкаго натра растворяютъ въ литрѣ воды; такой растворъ называется *нормальнымъ*. Въ такомъ случаѣ требуется ровно литръ этого раствора, чтобы нейтрализовать то количество кислоты, которое содержитъ 1,01 гр. водорода, слѣдовательно, напримеръ, соляной кислоты 36,46 гр. Если израсходовано n куб. сант. нормальнаго раствора ѣдкаго

натра, то, значитъ, было $\frac{n \times 36,46}{1000}$ гр. соляной кислоты.

Обыкновенно вопросъ идетъ не объ опредѣленіи абсолютнаго количества кислоты, но объ опредѣленіи концентраціи даннаго раствора. Для опредѣленія концентраціи приходится измѣрять содержащуюся кислоту въ опредѣленномъ количествѣ раствора. Это количе-

ство можно отвѣсти, но удобнѣе измѣрить его по объему. Для этого служатъ аппараты (рис. 67), называемые пипеткамп. Онѣ состоятъ изъ узкихъ стеклянныхъ трубокъ съ расширеніемъ по срединѣ. Величина ихъ измѣрена такимъ образомъ, что онѣ содержатъ до мѣтки, находящейся на ихъ шейкѣ, круглое число кубическихъ сантиметровъ. Насываніемъ ихъ наполняютъ выше, чѣмъ до мѣтки, затѣмъ закрываютъ указательнымъ пальцемъ и даютъ жидкости стечь ровно до мѣтки. Тогда содержимое пипетки выливаютъ въ сосудъ, въ которомъ должно производиться измѣреніе.

Производя нейтрализацию изъ бюретки или титрованіе, узнаютъ содержаніе кислоты въ отмѣренномъ объемѣ, и отсюда легко можно вычислить содержаніе въ единицѣ объема или концентрацію. Если, напримеръ, мы отмѣрили пипеткой s куб. сант. кислоты и потратили n куб. сант. раствора ѣдкаго натра, то концентрація равняется $\frac{n}{s}$ со-

единительнаго вѣса въ литрѣ, следовательно, $n/1000s$ въ куб. сант. Если M — соединительный вѣсъ, то $Mn/1000s$ представляетъ вѣсовое количество въ куб. сант.

Объемный анализъ. Этотъ способъ химическаго измѣренія при помощи жидкостей извѣстнаго содержанія называютъ *объемнымъ анализомъ*, а самую операцію *титрованіемъ*. Способъ не ограничивается измѣреніемъ кислотъ и оснований; напротивъ, существуетъ еще много реакцій, которыя въ водномъ растворѣ сопровождаются измѣненіемъ цвѣта или другими бросающимися въ глаза явленіями.

На всѣхъ такихъ явленіяхъ можно построить методы объемнаго анализа.

Растворы, содержащіе въ одномъ литрѣ соединительный вѣсъ дѣйствующаго вещества въ граммахъ, называются *нормальными*. Если они содержатъ только десятую часть этого количества, то называются *децинормальными* ($n/10$) и т. д. Для приготовленія растворовъ отѣшиваютъ требуемыя количества вещества и вносятъ въ колбы жалаемаго объема. Этотъ объемъ точно отграничивается кольцеобразной мѣткой на шейкѣ колбы (рис. 68). Такого рода стеклянки называютъ *измѣрительными колбами*.

Наконецъ, примѣняются въ объемномъ анализѣ еще *измѣрительные цилиндры* (рис. 69), если приходится отмѣрить довольно большія количества жидкости, объемъ которой указанъ не въ круглыхъ числахъ сантиметровъ. Они состоятъ изъ цилиндровъ, на которыхъ вы-



Рис. 67.

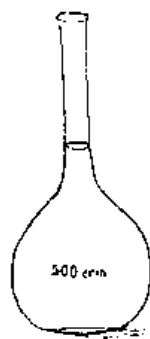


Рис. 68.

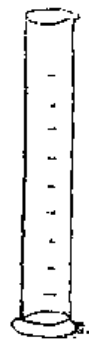


Рис. 69.

Ионы. Уже неоднократно указывалось на то, что водородъ кислотъ относится существенно иначе, чѣмъ водородъ другихъ соединеній. Онъ обнаруживаетъ всегда одинаковыя реакціи независимо отъ того, каковы бы ни были другія составныя части кислоты, въ особенности онъ всегда можетъ быть вытѣсненъ металлами и отъ него зависитъ общее всѣмъ кислотамъ свойство вызывать покраснѣніе лакмусовой краски.

Равнымъ образомъ и гидроксилъ основаній обнаруживаетъ согласныя свойства. Онъ производитъ особенныя красное лакмуса и обуславливаетъ то, что при дѣйствіи кислотъ образуются новыя соединенія—соли и вода. Эти свойства принадлежатъ только гидроксилу основаній, тогда какъ другія гидроксильныя соединенія, которыя изпѣтны въ большинствѣ случаевъ, не имѣютъ этихъ свойствъ.

Подобная независимость химическихъ свойствъ отъ соединеній, въ которыхъ совмѣщаются названные свойства, обнаруживается, наконецъ, у солей. Это видно на слѣдующемъ примѣрѣ.

Если къ слабому раствору соляной кислоты прибавить немного какой-нибудь растворимой соли *серебра*, напримѣръ, азотнокислаго серебра или ляписъ (стр. 57), то сейчасъ же появится бѣлый осадокъ, который при встряхиваніи свертывается въ хлопья, похожіе на творогъ, и который имѣетъ свойство темнѣть на свѣту.

Если теперь приготовить какую угодно соль изъ соляной кислоты, разлагая ее металлами или насыщая основаніями, то всѣ эти соли обладаютъ одинаковымъ свойствомъ: всѣ онѣ даютъ съ солями серебра указанный осадокъ, а металлъ, съ которымъ хлористоводородная кислота составляла соль, не оказываетъ вліянія на образованіе и свойства этого осадка.

Такое отношеніе далеко не имѣетъ общаго значенія. Въ водѣ и перекиси водорода мы узнали соединенія, заключающія водородъ и гидроксилъ, и тѣмъ не менѣе онѣ не имѣютъ свойствъ кислотъ или основаній; равнымъ образомъ существуютъ многочисленныя соединенія хлора, которыя вообще не даютъ осадка съ серебряными солями.

Поэтому обзоръ химическихъ отношеній значительно облегчается, если соединить въ особый классъ вещества съ подобнаго рода общими реакціями; мы называемъ его классомъ *солей* въ болѣе широкомъ смыслѣ, включая сюда кислоты и основанія.

Слѣдовательно, соли характеризуются тѣмъ, что ихъ составныя части въ растворахъ обнаруживаютъ спеціальныя реакціи, независимыя отъ другой составной части, входящей въ составъ соли. И при этомъ такое отношеніе имѣетъ взаимный характеръ: другая составная часть также показываетъ свои особенныя реакціи, независимо отъ первой.

Такъ, хлористоводородная кислота показываетъ, съ одной стороны, свойства своей составной части—хлора, давая вышеописанный осадокъ съ растворами серебра. Съ другой стороны, она обнаруживаетъ свойства своей составной части—водорода, выдѣляя съ магніемъ водородъ. Первое свойство она раздѣляетъ со всѣми солеобразными соединеніями хлора, второе — со всѣми солеобразными соединеніями водорода, т. е. съ кислотами.

Эти составныя части солей, реагирующія независимо другъ отъ друга, обозначаютъ названіемъ *іоновъ*. Это названіе заимствовано отъ ихъ электрическихъ свойствъ, которыя сейчасъ предстоитъ разсмотрѣть. Такимъ образомъ, въ кислотахъ оказывается водородъ, какъ водородный іонъ, въ солеобразныхъ хлористыхъ соединеніяхъ—хлоръ, какъ хлорный іонъ. Красное окрашиваніе лакмуса есть свойство, принадлежалщее водородному іону, осажденіе серебра—хлорному іону.

Отъ обыкновенныхъ составныхъ частей химическихъ соединеній іоны, следовательно, отличаются тѣмъ, что они всегда имѣютъ одни и тѣ же свойства, независимо отъ другого іона, вмѣстѣ съ которымъ они являются, а отъ свободныхъ элементовъ или соединеній одинаковаго состава они не менѣе отащуются, благодаря тому обстоятельству, что прежде всего имѣютъ иныя свойства и что могутъ существовать только попарно. Такъ, водородный іонъ кислоты совершенно отличенъ отъ обыкновеннаго газообразнаго водорода; въ то время, какъ первый обнаруживаетъ не разъ упоминавшіяся реакціи кислоты, газообразный водородъ не даетъ ни одной изъ нихъ, и въ то время, какъ элементарный водородъ есть газъ и растворяется въ водѣ лишь въ небольшихъ количествахъ, водородный іонъ извѣстенъ лишь въ растворѣ. Затѣмъ водородный іонъ можно наблюдать лишь въ водныхъ растворахъ какихъ-либо кислотъ, гдѣ одновременно съ нимъ оказываются иалцо другія составныя части кислоты, которыя также обладаютъ свойствами іоновъ. Такъ, другой іонъ хлористоводородной кислоты есть хлоръ, потому что она не содержитъ совѣмъ никакой другой составной части (стр. 173). Этотъ хлорный іонъ опять имѣетъ свойства, которыя оказываются одинаковыми, въ какихъ бы соединеніяхъ онъ ни встрѣчался (стр. 186). Даже въ этомъ случаѣ іонъ хлора совершенно отличенъ отъ элементарнаго хлора въ обыкновенномъ состояніи. Іонъ не имѣетъ ни цвѣта, ни запаха, ни обезцвѣчивающихъ свойствъ хлора и существуетъ также не въ формѣ газа, но лишь въ растворѣ.

Мы уже познакомились съ однимъ случаемъ, въ которомъ два вещества имѣютъ одинаковый химическій составъ и тѣмъ не менѣе обнаруживаютъ совершенно различныя свойства, именно кислородъ и озонъ. Этотъ фактъ былъ названъ аллотропіей (стр. 79). Одинаковымъ образомъ мы будемъ отличать газъ водородъ отъ водорода іона, какъ два аллотропныхъ состоянія одного и того же элемента; то же самое относится и къ хлору. Точно такъ же существуютъ сложные іоны, имѣющіе одинаковый химическій составъ съ другими веществами, которыя не являются іонами, но вмѣстѣ съ тѣмъ обладаютъ совершенно иными свойствами. Примѣръ представляетъ гидроксилъ и перекись водорода. Въ случаѣ сложныхъ веществъ такого рода явленіе называютъ *изомеріей*, вмѣсто аллотропіи; сложные іоны, следовательно, изомерны съ не-іонами того самаго состава.

* Раньше мы узнали (стр. 79), что существенное различіе между аллотропными формами одного и того же вещества составляетъ неодинаковый запасъ *энергіи*; то же самое примѣнимо по отношенію къ іонамъ и веществамъ того же самаго состава не-іонамъ. Между іономъ и газообразнымъ хлоромъ существуетъ значительное различіе энергіи въ

томъ смыслѣ, что газъ заключаетъ въ себѣ гораздо большіе энергіи, чѣмъ іонъ. У водорода это различіе не велико. Бываютъ также случаи, гдѣ, наоборотъ, іонъ заключаетъ энергіи больше, чѣмъ соответствующая другая форма.

Соли суть электролиты. Послѣ того, какъ химическія отношенія солей заставили насъ признать ихъ за особый классъ сложныхъ веществъ, отличающійся независимымъ отношеніемъ ихъ составныхъ частей, возникаетъ вопросъ, не связаны ли также и другія общія свойства солей съ этими особенными отношеніями? Отвѣтъ говоритъ утвердительно; соли обнаруживаютъ еще много другихъ общихъ свойствъ, которыя позднѣе мы будемъ изучать спеціально. Одно изъ этихъ свойствъ между тѣмъ настолько важно и даетъ столь широкія разъясненія, что уже теперь необходимо указать его. Это—отношеніе солей къ электрическому току.

Какъ извѣстно, вещества относятся къ электричеству различно; бываютъ проводники и непроходники электричества. Металлы суть проводники, а сѣра, какъ мы узнали (стр. 7), не проводитъ электричества.

Проводники въ свою очередь распадаются на два класса. Къ первому принадлежатъ металлы. Такіе проводники при прохожденіи электрическаго тока не испытываютъ другихъ измѣненій, кромѣ того, что нагреваются.

Проводниками второго класса являются, главнымъ образомъ, водные растворы нѣкоторыхъ веществъ. Проводя токъ, они въ то же время претерпѣваютъ химическое измѣненіе, причемъ въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ включены металлическіе проводники или „электроды“, ихъ составныя части химически разобщаются и выделяются въ свободномъ видѣ.

Это явленіе химическаго разложенія подѣ влияніемъ электрическаго тока называютъ *электролизомъ*, а вещества, обнаруживающія его, проводники второго класса, — *электролитами*. Металлическіе концы гальванической цѣпи, соприкасающіеся съ электролитами, называются *электродами*. Въ предшествующемъ изложеніи не разъ приходилось пользоваться явленіями электролиза для того, чтобы упрощеннымъ способомъ раздѣлить и изучить составныя части электролита (стр. 137 и 174).

Подобное изслѣдованіе веществъ показало, что только соединенія іоновъ или соли обладаютъ такимъ электролитическимъ свойствомъ. *Соли суть электролиты*, т.-е. способность солей проводить электрическій токъ и при этомъ разлагаться неразрывно связанна съ присутствіемъ независимо реагирующихъ составныхъ частей или іоновъ.

Такъ, напримеръ, вода—не электролитъ¹⁾. Въ этомъ можно убѣдиться съ помощью аппарата для электролиза (рис. 70). Онъ состоитъ изъ

¹⁾ Строго говоря, вода—электролитъ, но она обладаетъ этимъ свойствомъ въ чрезвычайно малой степени. Кубъ воды, поперечное сѣченіе котораго 1 кв. сант., проводитъ хуже, чѣмъ ртутная призма, имѣющая сѣченіе въ 1 кв. сант. и длину въ милліонъ километровъ. Позднѣе намъ придется коснуться свойствъ воды, которыя зависятъ отъ этой малой проводимости; здѣсь это не принимается во вниманіе, чтобы не усложнять изложенія.

стакана, который наполняется испытуемой жидкостью и в который при посредствѣ двухъ платиновыхъ электродовъ проводится токъ гальваническаго элемента (аккумулятора). Названный сейчасъ металлъ выбирается потому, что онъ не страдаетъ отъ веществъ, выделяющихся на электродахъ; большинство другихъ металловъ не столь устойчиво. Чтобы опредѣлить, проходитъ ли токъ, можно воспользоваться какимъ угодно указателемъ тока, напримѣръ, электрическимъ звонкомъ. Одновременное *иллюстрирование* тока достигается тѣмъ, что въ качествѣ указателя служитъ измѣритель тока — амперометръ (аппаратъ долженъ показывать еще сотыя доли ампера).

Если сосудъ наполнить водою и замкнуть токъ, то аппаратъ не обнаруживаетъ колебанія. Но если къ жидкости прибавить немного соляной кислоты, ѣдкаго нагря или поваренной соли, то токъ сейчасъ же проходитъ, измѣрительный аппаратъ даетъ колебаніе и на электродахъ выделяется газъ.

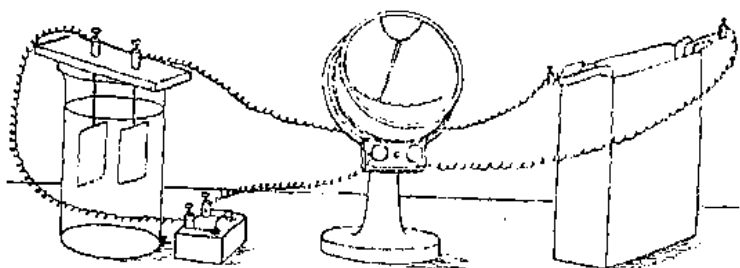


Рис. 70.

Аніоны и катионы. Болѣе подробное изслѣдованіе процессовъ въ электролитахъ подѣ влияніемъ тока дало слѣдующіе результаты.

Водородъ кислотъ всегда выделяется на такъ-называемомъ отрицательномъ электродѣ, т. е. на электродѣ, черезъ который положительный токъ оставляетъ электролитъ при переходѣ въ металлическій проводникъ. На томъ же самомъ электродѣ появляются металлы солей. Это легко видѣть, если разлагать въ описанномъ сейчасъ аппаратѣ серебряную или мѣдную соль; первый металлъ образуетъ длинныя, въ формѣ иглы, кристаллы, послѣдній же покрываетъ электродъ краснымъ налетомъ, который представляетъ цвѣтъ чистой мѣди.

Іоны, которые направляются къ отрицательному электроду и тамъ выделяются, называютъ *катионами*¹⁾, а электродъ — *катодомъ*. Водородъ составляетъ катионъ кислотъ; катионами солей и оснований являются металлы.

¹⁾ Это названіе должно выражать, что іоны движутся по направленію электрическаго тока.

На другомъ электродѣ при электролизѣ соляной кислоты и солеобразныхъ хлористыхъ металловъ появляется *хлоръ*, который легко узнать по его запаху и его реакціямъ. Ионы, которые движутся въ смыслѣ, противоположномъ катионамъ, называютъ *анионами*. Хлоръ, следовательно, есть анионъ соляной кислоты и хлористыхъ металловъ. Электродъ, на которомъ выделяются анионы, называется *анодомъ*.

То, что выделяется на электродахъ, здѣсь ради краткости обозначено сначала названіемъ ионовъ. Между тѣмъ слѣдуетъ имѣть въ виду, что ионы сохраняютъ свою ионную природу лишь внутри раствора. У электродовъ электрическій токъ проходитъ далѣе черезъ металлическій проводникъ, между тѣмъ какъ ионы выделяются на электродѣ. При этомъ на электродахъ происходитъ превращеніе ионовъ въ аллотропныя или изомерныя формы (стр. 187) и оно связано съ измѣненіемъ ихъ электрическихъ состояній, которыя мы прежде всего имѣемъ въ виду рассмотреть.

Первый законъ Фарадея. Рядомъ точныхъ измѣреній Фарадей (1833) установилъ законъ, по которому количество вещества, выделяющагося на электродахъ, во всей строгости пропорціонально силѣ электрическаго тока, проходящаго черезъ электролиты. Отсюда вытекаетъ представленіе, что прохожденіе электричества черезъ электролитъ связано съ одновременнымъ движеніемъ ионовъ, такъ что вообще тока не можетъ быть, если ему не способствуютъ ионы.

На основаніи только-что указанной связи между направленіемъ тока и химической особенностью выделяющагося вещества катионы (водородъ и металлы въ состояніи ионовъ) слѣдуетъ представлять себѣ носителями *положительныхъ* количества электричества, тогда какъ хлоръ, какъ ионъ, доставляетъ отрицательное электричество. На электродахъ токъ оставляется ионы, распространяясь въ металлическомъ проводникѣ безъ одновременнаго движенія веществъ.

Поэтому различіе между ионами и протекающими изъ нихъ элементами или соединеніями можно представить въ наглядной формѣ: именно ионы рассматриваются какъ вещества, имѣющія въ себѣ электрическій зарядъ, тогда какъ вещества въ обычномъ состояніи не электризованы. Этотъ взглядъ является прекраснымъ выраженіемъ дѣйствительныхъ отношеній, и имъ можно пользоваться, не касаясь ближе характера связи, существующей въ ионахъ между электрическимъ зарядомъ и веществомъ. Это новое воззрѣніе не противорѣчитъ выше указанному (стр. 187) признаку, по которому ионы отличаются отъ не-ионовъ того же самаго состава *запасомъ энергіи*, потому что электрически заряженное тѣло необходимымъ образомъ въ силу своего заряда имѣетъ иное содержаніе энергіи, чѣмъ неэлектризованное.

Единицы электричества. Для того, чтобы ясно вырѣзать связь химическихъ и электрическихъ явленій, необходимо напомнить здѣсь нѣкоторые основныя законы ученія объ электричествѣ.

Различными средствами, каковы гальваническіе элементы, динамомашинны, термоэлектрическія батареи и т. д., въ проводникахъ электричества можно вызвать процессъ, называемый *электрическимъ токомъ*. Съ помощью тока въ какомъ угодно мѣстѣ проводника можно произ-

водитъ всякаго рода работу, какъ механическія дѣйствія, такъ и химическія разложенія, теплоту или какую-либо другую энергію; такимъ образомъ, электрическій токъ представляетъ особую форму энергіи.

Токъ можно измѣрять, применяя только-что изложенный законъ Фарадея, по которому количество электричества, проходящее черезъ электролитъ, пропорціонально одновременно разложенному количеству вещества. Если, слѣдовательно, въ токъ включить аппаратъ для разложенія, то количество выделяющагося газа представляетъ мѣрило проходящаго количества электричества. Подъ силой тока разумѣютъ количество проходящаго электричества, дѣленное на соотвѣтствующее время или количество, проходящее въ единицу времени; такимъ образомъ, сила тока можетъ быть измѣрена количествомъ газа, выделяемаго въ единицу времени.

Единица количества электричества называется кулономъ; она опредѣлена нѣкоторымъ путемъ, изложеніе котораго не можетъ найтись здѣсь себѣ мѣста. Чтобы перечислить кулонъ на обычную для насъ мѣру, мы пользуемся тѣмъ обстоятельствомъ, что для выделения 1,01 гр. водорода черезъ электролитъ должно пройти 96540 кулоновъ.

Токъ, переносящій въ каждую секунду одинъ кулонъ черезъ проводникъ, называется амперомъ. Слѣдовательно, для того, чтобы токъ въ одинъ амперъ выделялъ 1,01 гр. водорода, онъ долженъ идти черезъ электролитъ въ теченіе 96540 секундъ или 24 часовъ 49 минутъ.

Токъ нельзя измѣрять однимъ числомъ его амперовъ, потому что, смотря по особенностямъ проводника, токъ съ однимъ и тѣмъ же числомъ амперовъ можетъ производить все-таки весьма различныя дѣйствія. Дѣло обстоитъ такъ же, какъ и съ токомъ воды, который въ зависимости отъ давленія или высоты паденія можетъ производить при одномъ и томъ же количествѣ воды различныя работы. Величина въ электрическомъ токѣ, соотвѣтствующая давленію, называется *напряженіемъ*, а единица его называется *вольтомъ*. Впрочемъ, пока намъ не приходится еще заниматься этой величиной.

Очень слабыя токи измѣряютъ миллиамперами или тысячными долями ампера.

Въ продажѣ имѣются аппараты, основанные на магнитномъ дѣйствіи тока, и по нимъ можно прямо опредѣлять силу тока въ амперахъ. Для химическихъ цѣлей самымъ пригоднымъ оказывается такой аппаратъ, который позволяетъ отсчитывать миллиамперы; для измѣренія болѣе сильныхъ токовъ къ такимъ инструментамъ присоединяютъ вспомогательные аппараты, которые понижаютъ чувствительность до опредѣленной дроби, обыкновенно до одной десятой и одной сотой ампера.

Второй законъ Фарадея. Изъ того закона, что іоны электролитовъ связаны съ опредѣленными количествами электричества, можно сейчасъ же вывести нѣкоторые важныя заключенія, допускающія существенное расширеніе электрохимическихъ отношеній.

Растворъ соляной кислоты представляетъ собой электрически *нейтральное* тѣло; если, слѣдовательно, въ немъ водородный іонъ имѣетъ положительный зарядъ значительной величины, то должны быть также отрицательныя количества электричества совершенно такого же размѣ-

ра. Они оказываются связанными съ хлоромъ, который, благодаря этому, переходитъ въ хлорный іонъ. По закону соединительныхъ вѣсомъ на 1,01 грамма водорода приходится 35,46 гр. хлора; слѣдовательно, одинъ моль или 35,46 гр. хлорнаго іона связанъ съ 96540 кулонами отрицательнаго электричества.

Точно такъ же и растворы всякихъ солей оказываются электрически нейтральными; если взять, напримеръ, такія количества различныхъ хлористыхъ металловъ, въ которыхъ заключается 35,46 гр. хлора, то одновременно имѣющіяся количества металловъ, независимо отъ ихъ природы, вѣдь опытъ-таки содержатъ въ себѣ по 96540 кулоновъ положительнаго электричества. Эти количества металловъ равны соединительнымъ вѣсамъ соответствующихъ металловъ, изъ которыхъ каждый связанъ съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ хлора; слѣдовательно, мы можемъ высказать общее заключеніе:

Количества различныхъ іоновъ, связанныхъ съ одинаковыми количествами электричества, относятся между собой такъ же, какъ соединительные вѣсы этихъ іоновъ.

Въ этой формѣ положеніе имѣетъ значеніе, разумѣется, только при томъ условіи, если соединительные вѣса выбраны такъ, что они соответствуютъ 1,01 гр. водорода или 35,46 гр. хлора. Но есть металлы, у которыхъ одинъ соединительный вѣсъ связывается съ двумя, тремя или нѣсколькими соединительными вѣсами хлора; у нихъ количество электричества оказывается соответствующимъ кратнымъ и металлы называются многозначными; точно такъ же бываютъ многозначные іоны. Къ этимъ отношеніямъ мы вернемся поздѣе.

Только-что указанное положеніе найдено было также Фарадеемъ и также называется закономъ Фарадея. Онъ заключаетъ въ себѣ, слѣдовательно, два закона, которые хотя и находятся въ связи между собой, однако, касаются различныхъ вещей. Резюмируемъ все сказанное:

Электричество движется въ электролитахъ лишь одновременно съ ихъ составными частями, іонами. Количества перемѣщающагося электричества пропорціональны количествамъ іоновъ и составляютъ 96540 кулоновъ или кратное этого на одинъ моль какого-нибудь іона.

Законъ Фарадея представляетъ извѣстную аналогию съ закономъ Гей Лессака относительно объемовъ газовъ при химическихъ соединеніяхъ. Подобно тому, какъ количества газовъ, находящаяся въ одинаковомъ объемѣ, относятся какъ соединительные вѣсы или ихъ кратныя, такъ же точно количества іоновъ, связанныхъ съ одинаковыми количествами электричества, относятся какъ соединительныя вѣсы или ихъ дробныя части.

Первичные и вторичные продукты электролиза. Если очень слабый растворъ соляной кислоты подвергать электролизу, то хотя на катодѣ, какъ и раньше, получается водородъ, но на анодѣ не оказывается хлора, но вмѣстѣ него появляется эквивалентное количество кислорода.

Это объясняется тѣмъ, что вода разлагается хлоромъ съ образованіемъ хлористаго водорода и кислорода, согласно реакціи $2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$ (стр. 166). Правда, этотъ процессъ совершается

съ измѣримой скоростью лишь на свѣту, но мы должны здѣсь, какъ и въ аналогичныхъ случаяхъ, допустить, что и въ отсутствіи свѣта процессъ совершается, только очень медленно; въ самомъ дѣлѣ, подъ вліяніемъ платины и другихъ катализаторовъ даже въ темнотѣ процессъ происходитъ съ измѣримой скоростью. Поэтому появленіе кислорода при электролизѣ слабой соляной кислоты обыкновенно представляютъ собою такъ, что сначала выдѣляется хлоръ, который затѣмъ дѣйствуетъ на воду, образуя кислородъ и соляную кислоту, а потому кислородъ называютъ *вторичнымъ* продуктомъ электролиза.

Противъ такого толкованія можно высказать соображенія, которыя сводятся къ тому, что съ помощью тока *разлагается* соляная кислота, которая должна снова *образоваться* въ тѣхъ же самыхъ условіяхъ при содѣйствіи являемой воды. Съ помощью соответствующихъ разсужденій можно обойтись безъ такого допущенія: впрочемъ, здѣсь не мѣсто останавливаться на нихъ; формально можно будетъ придерживаться только-что указаннаго предельнаго, которое, въ сущности, не предѣтъ ничему, но упрощаетъ разсужденія.

Такіе вторичные продукты получаютъ во многихъ случаяхъ, если іоны послѣ своего разряженія не представляютъ веществъ, устойчивыхъ при наличныхъ условіяхъ.

Такъ и мѣдь и серебро, какъ указано, выдѣляются изъ своихъ солей въ видѣ металловъ; это — первичные продукты. Но если подвергать электролизу хлористый натрій, то съ одной стороны образуется, правда, хлоръ (если брать довольно концентрированные растворы); но на катодѣ получаютъ не натрій, а водородъ. Это происходитъ потому, что натрій, какъ „первичный“ продуктъ, не можетъ существовать въ водномъ растворѣ, а сейчасъ же долженъ превратиться съ выдѣленіемъ водорода въ гидридъ натрія (стр. 82). Такимъ образомъ, можно опять допустить, что хотя натрій выдѣляется, но въ тотъ моментъ, когда онъ изъ состоянія іона переходитъ въ металлическое, реагируетъ на воду съ образованіемъ вторичныхъ продуктовъ. Дѣйствительно, на катодѣ падаютъ также гидридъ натрія: если къ жидкости прибавить краснаго лакмуса, то онъ сейчасъ же окрашивается въ синий цвѣтъ.

Если подвергать электролизу растворъ гидроксида натрия или гидратъ окиси натрия, то на катодѣ по только-что указаннымъ причинамъ является водородъ. На анодѣ разряжается іонъ-гидроксилъ, *ОН*. Самъ по себѣ онъ не существуетъ, но хорошо извѣстно удвоенное соединеніе O_2H_2 или перекись водорода. Между тѣмъ и это вещество, въ силу своей неустойчивости, не образуется или же замѣтно только въ видѣ слѣдовъ, но происходитъ реакція $4ОН = 2H_2O + O_2$, и появляется свободный кислородъ, который, такимъ образомъ, нужно признать вторичнымъ продуктомъ.

Законъ Фарадея необходимо остается выполненнымъ, будутъ ли продукты электролиза первичными или вторичными. Дѣло въ томъ, что во второмъ случаѣ количества вторичныхъ веществъ всегда связаны съ количествами первичныхъ простыми химическими уравненіями и поэтому необходимо должны образоваться такіа количества вторичныхъ, которыя пропорціональны и въ химическомъ смыслѣ эквивалентны первичнымъ.

Иногда, немного изменяя условия опыта, можно по желанию получать или первичные, или вторичные продукты. Если, например, при электролизе гидроксида натрия или хлористого натрия платиновый катод заменить ртутным (рис. 71), то водород не выделяется, но натрий растворяется в ртути. Если затять ртуть, содержащую натрий, внести в чистую воду, то медленно происходит превращение $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$; выделяется водород, и жидкость приобретает основную реакцию.

Диссоциация электролитовъ. Важнымъ обстоятельствомъ, бросающимъ дальнейший свѣтъ на различіе между электролитами и неэлектролитами, является слѣдующее. Въ предшествующемъ изложеніи было указано, что нормальный вѣсъ нещелочи, растворимыхъ въ водѣ, можно опредѣлять по тому измѣненію, которое они вызываютъ въ точкѣ замерзанія воды, а именно одинъ моль какого-либо вещества, растворенный въ литрѣ воды, даетъ пониженіе на $1,85^\circ$. Опредѣляя количество соляной кислоты, дающее такое пониженіе, находятъ, что для этого достаточно около 19 гр. Теперь, наименьшій нормальный вѣсъ, который можно принять для хлористаго водорода, оказывается 36,46, какъ сумма соединительныхъ вѣсовъ хлора и водорода; этотъ нормальный вѣсъ получается также изъ плотности газообразнаго хлористаго водорода (стр. 172). Такимъ образомъ, здѣсь оказываются новыя отношенія, требующія особеннаго разъясненія.

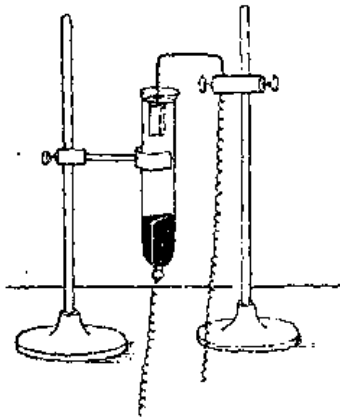


Рис. 71.

Это разъясненіе получается, если принять въ расчетъ факты, только-

что изложенные относительно самостоятельнаго существованія іоновъ. Въ другихъ водородныхъ соединеніяхъ, какія имѣются въ видѣ, напримеръ, минеральнаго масла, виннаго спирта, сахара и т. д., нельзя обнаружить никакого общаго свойства, которое можно было бы отнести на счетъ присутствія водорода. Когда эти вещества при горѣнші разрушаются и изъ нихъ образуется вода, только тогда обнаруживается содержащійся въ нихъ водородъ. Совершенно иначе дѣло обстоитъ у щелочей, заключающихъ въ себѣ водородный іонъ; они тѣмъ именно и характеризуются, что всегда обнаруживаютъ одинаковыя свойства, зависяція отъ водорода. Слѣдовательно, іонный водородъ въ этихъ веществахъ ведетъ самостоятельное существованіе и можетъ быть, открытъ по своимъ свойствамъ.

На основаніи этого мы заключаемъ, что растворъ хлористоводородной кислоты, дѣйствительно, заключаетъ въ себѣ два различныхъ вещества, іонъ-водородъ и іонъ-хлоръ, между тѣмъ какъ газообразная хлористоводородная кислота опять-таки, несомнѣнно, заключаетъ только соединеніе, а не составныя части. Растворъ 36,46 гр. хлористаго во-

дорода содержитъ поэтому не *одну* молекулу соединенія, но два молекулы, по одному отъ обоихъ видовъ іоновъ. Поэтому-то онъ и даетъ удвоенное пониженіе точки замерзанія. И это наблюденіе заставляетъ, такимъ образомъ, сдѣлать заключеніе, что іоны слѣдуетъ представлять себѣ, какъ самостоятельныя вещества.

Даже съ точки зрѣнія атомистической гипотезы по существу дѣла можно волюнѣ наглядно представить себѣ эти отношенія. Исслѣдованія относительно проводимости электролитовъ показали, что движеніе электричества внутри этихъ жидкостей происходитъ совершенно одинаково, какъ и въ металлическихъ проводникахъ, что оно совершается преимущественно безъ затраты работы до тѣхъ поръ, пока вещества не надѣляются на электродахъ и не испытываютъ превращеній. Другими словами, электричество движется свободно въ электролитахъ. Такъ какъ, съ другой стороны, электричество движется лишь одновременно съ іонами (ср. стр. 190), то остается только сдѣлать заключеніе, что и носители электрическихъ зарядовъ въ электролитахъ (іоны) являются свободными.

Одно важное слѣдствіе можно сейчасъ же вывести изъ этихъ обихихъ разсужденій: уклоненія отъ закона пониженія точки замерзанія и электропроводности должны идти параллельно другъ съ другомъ; гдѣ оказывается одно, тамъ должна быть и другая, и оба должны находиться въ законномѣрной зависимости другъ отъ друга. Опытъ показалъ, что эти заключенія вполне справедливы. Открытіемъ этого важнаго соотношенія мы обязаны знаменитому изслѣдователю Арреніусу (1887).

Явленіе, состоящее въ томъ, что нѣкоторыя вещества (которыя впредь будутъ обозначаться общимъ названіемъ *солей*) въ своихъ водныхъ растворахъ распадаются на самостоятельныя части, іоны, обозначаютъ названіемъ *электролитической диссоціации*. Названіе образовалось въ дополненіе къ термину диссоціація, давно уже употребляемому по отношенію къ частичному распаду веществъ на болѣе простыя составныя части. Прилагательное электролитическій указываетъ на регулярно сопутствующее явленіе, т. е. электропроводность, которая наблюдается во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ встрѣчается это явленіе.

Электролитическіе растворы. Описанныя сейчасъ свойства электролитовъ можно наблюдать только у *растворовъ*, и является вопросомъ, имѣетъ ли состояніе раствора какое-либо отношеніе къ электролитической диссоціаціи? Отвѣтъ таковъ, что это имѣетъ мѣсто въ очень широкомъ размѣрѣ. При обыкновенной температурѣ только *растворенныя* соли обнаруживаютъ до известной степени свойство электропроводности, чистыя же вещества оказываются или непроходниками, или чрезвычайно плохими проводниками. Это примѣнимо для всѣхъ трехъ агрегатныхъ состояній, въ особенности для жидкостей. При высокой температурѣ начинаютъ проводить даже чистыя вещества, напримѣръ, обыкновенныя соли въ расплавленномъ состояніи.

Затѣмъ свойство электролитической проводимости, главнымъ образомъ, выражено у водныхъ растворовъ. Хлористый водородъ можно получить въ чистомъ состояніи въ видѣ жидкости (стр. 176), но она не обнаруживаетъ кислотныхъ свойствъ, пока къ ней не прибавлено во-

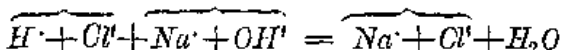
ды. Металлы не выделяются из нее водорода и она относится довольно индифферентно. Стоит только растворить хлористый водород в воде, как сейчас же развиваются типическія свойства кислоты; они зависят от образования водороднаго іона, которое наступает лишь въ водномъ растворѣ.

Такъ какъ большинство химическихъ реакцій, въ особенности тѣ, которыя служатъ для распознаванія различныхъ веществъ, т.-е. *аналитическія*, производится въ водныхъ растворахъ, то знаніе іоннаго состоянія солей представляется дѣломъ величайшей важности. Поэтому на будущее время при всѣхъ соединеніяхъ будетъ указываться, образуютъ ли они іоны, и какіе именно.

Вещества въ ионизированномъ состояніи обозначаются прибавленіемъ слова „іонъ“ къ названію соответствующаго вещества.

Затѣмъ иногда бываетъ необходимо отличать вещества въ ионизированномъ состояніи отъ другихъ состояній. Для этого катионы будутъ обозначаться точкой, анионы черточкой. *H'*, слѣдовательно, означаетъ іонъ-водородъ, *Cl'*—іонъ-хлоръ. Такъ какъ для существованія іоновъ въ растворѣ необходимо, чтобы катионы и анионы находились въ химически равнозначныхъ количествахъ (стр. 192), то каждое полное химическое уравненіе, если въ него входятъ іоны, должно содержать по одну сторону знака равенства эквивалентныя количества катионовъ и анионовъ.

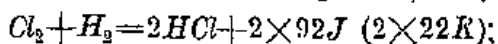
Такъ, когда хотятъ наглядно показать процессы съ іонами, напримеръ, процессъ образованія хлористаго натрія изъ соляной кислоты и ѣдкаго натра, то онъ долженъ быть выражаться слѣдующей формулой:



Эта формула указываетъ, что при этомъ процессѣ іоны натрія и хлора остались безъ измѣненія, какъ это и есть на самомъ дѣлѣ, потому что ихъ реакція остается въ прежней силѣ въ образованіи ея растворѣ хлористаго натра. Дѣло въ томъ, что полученный растворъ даетъ, съ одной стороны, съ солями серебра характерный для хлорнаго іона осадокъ, а съ другой стороны, при электролизѣ съ ртутнымъ катодомъ, образуетъ растворъ натрія въ ртути, какъ это бываетъ и съ ѣдкимъ натромъ (стр. 194).

Іоны гидроксиль и водородъ, напротивъ, перестали существовать, потому что соединились въ нехиссоцірованную воду. Поэтому, съ одной стороны, исчезла реакція водороднаго іона, такъ какъ жидкость не имѣетъ больше кислой реакціи, съ другой — и реакція гидроксиль, потому что не удается больше обнаружить основныхъ свойствъ ѣдкаго натра.

Термохимическія отношенія хлористаго водорода. Такъ какъ хлоръ горитъ въ водородѣ, то можно непосредственно измѣрить выделяемую при этомъ теплоту и, такимъ образомъ, получится уравненіе:

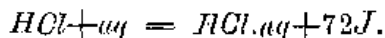


это число относится къ образованію газообразнаго хлористаго водорода.

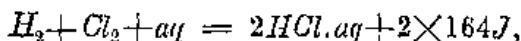
Если его растворить въ водѣ, то выдѣляется еще весьма значительное количество тепла. Намъ важно въ данномъ случаѣ отличать растворенный хлористый водородъ отъ газообразнаго, такъ какъ обѣ эти формы, соответственно различно ихъ свойства, обладаютъ также весьма неодинаковой энергіей.

Обыкновенно состояніе веществъ въ *растворѣ* обозначаютъ приращеніемъ *aq* (aqua), если дѣло идетъ о водныхъ растворахъ. Само собой разумѣется, выдѣленіе тепла при раствореніи хлористаго водорода не одинаково, въ зависимости отъ большей или меньшей концентраціи образующагося раствора. Это вытекаетъ просто изъ того, что концентрированный растворъ соляной кислоты еще выдѣляетъ при разжиженіи довольно значительное количество теплоты. Но если разжиженіе вести дальше, то эта теплота становится все меньше и меньше, и, въ концѣ-концовъ, достигаетъ нѣкотораго конечнаго состоянія, когда больше не выдѣляется замѣтнаго количества теплоты. Къ такому состоянію относится знакъ *aq*.

Если растворить хлористый водородъ въ очень большомъ количествѣ воды, то выдѣляется $72J$ ($17,2K$) и мы имѣемъ уравненіе:



Если это уравненіе (помноженное на два) сложить съ предыдущимъ, то получается уравненіе



которое указываетъ теплоту образованія растворенной соляной кислоты изъ ея элементовъ и воды ($39,2K$).

Термохимія солей. Если нейтрализовать крѣпкую кислоту, какъ, напримѣръ, соляную, сильнымъ основаніемъ, скажемъ, щелкомъ натромъ, то выдѣляется количество тепла въ $57J$ ($13,6K$). Это количество тепла оказывается одинаковымъ, каковы бы ни были употребляемая кислота или основаніе, причемъ предполагается, что и та, и другое — „сильны“ и что оба находятся въ состояніи слабыхъ водныхъ растворовъ.

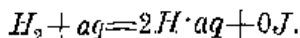
Если вспомнимъ, что образованіе соли изъ кислоты и основанія въ слабомъ водномъ растворѣ состоитъ въ томъ, что водородъ и гидроксилъ соединяются, давая воду, тогда какъ два другихъ іона остаются безъ измѣненія на ряду другъ съ другомъ (стр. 196), то сейчасъ же выясняется основаніе этого закона. Выдѣленіе теплоты въ $57J$ есть не что иное, какъ теплота образованія воды изъ іоновъ водорода и гидроксильна. Такъ какъ при образованіи всякихъ солей изъ сильныхъ (т.-е. почти сплосна диссоціированныхъ) кислотъ и основаній всегда наступаетъ одна и та же реакція образованія воды, то и соответствующее выдѣленіе тепла должно имѣть одинаковую величину.

Вмѣстѣ съ тѣмъ оказывается, что вообще слѣдуетъ ожидать уклоненія, если одно изъ сдѣланныхъ предположеній не выполняется, т.-е. если кислота, основаніе или соль мало диссоціируютъ. Тогда къ теплотѣ образованія воды $57J$ присоединяется то количество тепла, которое выдѣляется или поглощается при разложеніи кислоты или основанія на ихъ іоны, а равно и при образованіи недиссоціированной части

соли, и наблюдаемая теплота нейтрализации является суммой соответствующих величин. Позднее мы будем иметь возможность напомнить о таких случаях.

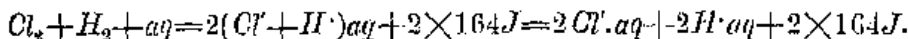
Затем на стр. 188 было указано, что элементарные ионы содержат иные количества энергии, нежели свободные элементы. Спрашивается, можно ли измерить эту разницу?

Действительно, для этого найдены пути, описывать который здесь не место, а результат его нельзя было еще проверить, за неимением другого пути, ведущего к той же цели. Результат таков, что превращение газообразного водорода в растворенный водородный ион не вызывает заметного изменения энергии. Поэтому имеем следующее термохимическое уравнение:

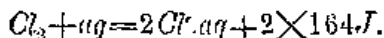


Если принять это основное положение, то можно определять теплоты образования всех других ионов.

Ранее найдено, например (стр. 197), что слабый водный раствор соляной кислоты образуется из своих элементов и воды с выделением 164J. Так как этот раствор заключает в себя хлор и водород в форме ионов, то, принимая это во внимание, можно написать:



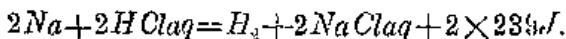
Если вычесть отсюда уравнение $H_2 + aq = 2H \cdot aq$, то следует:



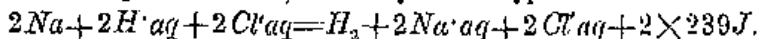
Другими словами, теплота образования слабой соляной кислоты равняется теплоте образования хлорного иона, потому что образование водородного иона не связано с изменением тепла.

Это заключение тотчас же можно обобщить. Так как одинаковые отношения, касающиеся водородного иона, обнаруживаются при всех кислотах (поскольку они электролитически диссоциированы), то и для всех кислот, значить, теплота образования их слабых водных растворов равняется теплоте образования их аниона.

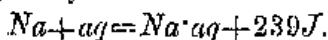
Если теперь растворяем натрий в соляной кислоте, то выделяется водород и образуется хлористый натрий. Появляющееся при этом выделение теплоты весьма значительно. Оно (косвенным путем) было измерено и оказалось равно 239J (57K). Это отзывается, следовательно, уравнению:



Если опять изобразить ионы, то получается уравнение



Отнимая из него опять уравнение $H_2 + aq = 2H \cdot aq$ и сокращая в обеих частях член $2Cl'$, получим



Значить, переход металлического натрия в ион натрия связан с выделением теплоты в 239J. Это выделение теплоты одинаково

съ тѣмъ, которое освобождается при дѣйствіи натрія на соляную кислоту, потому что одновременное превращеніе водороднаго іона въ газообразный водородъ не даетъ никакого тепловаго дѣйствія.

Это положеніе также можно обобщить. Оно приложимо для всякой другой диссоциированной кислоты и всякаго другого металла. Мы можемъ, такимъ образомъ, выразить общій законъ:

Если металлъ дѣйствуетъ на кислоту съ образованіемъ соли и выдѣленіемъ водорода, то развивается количество теплоты, которое зависитъ только отъ природы металла, но не отъ природы кислоты, и которое равняется теплотѣ превращенія металла въ его катионъ.

Первая часть положенія представляетъ экспериментальный фактъ, извѣстный гораздо раньше, чѣмъ это положеніе было выведено на основаніи теоріи электролитической диссоціаціи.

Въ случаѣ, если одно изъ разсматриваемыхъ веществъ не диссоциируетъ или только слабо, то являются отклоненія отъ простаго закона, имѣющія тѣ же самыя причины, что и вынесенныя на стр. 197 отклоненія отъ постоянной теплоты нейтрализаціи.

Такимъ образомъ, какъ хлоръ, такъ и натрійъ выделяютъ весьма значительныя количества теплоты при переходѣ изъ обыкновеннаго состоянія въ состояніе іоновъ. Хотя различіе въ полной энергіи обоихъ состояній, выражающееся въ указанныхъ числахъ, не составляетъ непосредственнаго мѣрила стремленія этихъ элементовъ переходить въ состояніе іоновъ, тѣмъ не менѣе обѣ величины до извѣстной степени параллельны, и по значительному количеству выделяющихся теплотъ можно заключать о значительной степени этого стремленія. Въ самомъ дѣлѣ, неоднократно упоминалось, что обоимъ элементамъ свойственна весьма значительная способность къ реакціямъ. При ближайшемъ изслѣдованіи особенности этихъ реакцій оказывается, что въ большинствѣ ихъ образуются соли, т. е. что дѣйствительно дѣло идетъ о стремленіи хлора и натрія измѣнить обыкновенное состояніе на состояніе іоновъ ¹⁾.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

Кислородныя соединенія хлора.

Кислородныя соединенія хлора. Водородъ можетъ соединяться съ хлоромъ только въ одномъ отношеніи, тогда какъ съ кислородомъ хлоръ даетъ нѣсколько соединеній. Но еще больше оказывается веществъ, содержащихъ на ряду съ хлоромъ и кислородомъ также и водородъ.

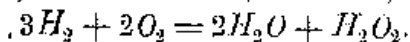
Все эти соединенія отличаются отъ хлористаго водорода однимъ существеннымъ обстоятельствомъ. Они падаютъ къ хлористому водороду

¹⁾ Даже въ твердыхъ соляхъ, электролитически не диссоциированныхъ, составныя части гораздо ближе оказываются къ состоянію іоновъ, чѣмъ къ свободному элементу. Это вытекаетъ изъ того, что переходъ твердыхъ солей въ состояніе іоновъ при раствореніи въ водѣ вообще сопровождается лишь незначительными тепловыми дѣйствіями (большой частью даже поглощеніемъ тепла).

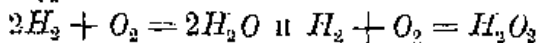
въ томъ же отношеніи, въ какомъ перекись водорода къ водѣ; хлористый водородъ образуется изъ элементовъ съ выдѣленіемъ энергій и поэтому самъ собой не можетъ разлагаться, между тѣмъ какъ для полученія кислородныхъ соединеній хлора требуется затрата энергій. По этой причинѣ эти соединенія обнаруживаютъ также свойство разлагаться самопроизвольно, т.-е. безъ затраты энергій, и у нѣкоторыхъ эта неустойчивость выражена такъ рѣзко, что они разлагаются со взрывомъ. Причина такого отношенія во многомъ соответствуетъ изложенному на стр. 157 при перекиси водорода.

Форма, въ которой необходима энергія должна доставляться для образованія такихъ соединеній, можетъ быть въ разныхъ случаяхъ различной. Наибольше частый и по общимъ причинамъ для насъ также самый важный путь—*электрический*. Если возможные процессы вести такимъ образомъ, чтобы одновременно съ некоторыми неспешными могли получаться другія, освобождающія большія количества энергій, то она можетъ утилизироваться на образованіе болѣе испрочныхъ соединеній. Но для того, чтобы удавалась эта передача, недостаточно на ряду съ желаемой реакціей заставить идти какую угодно другую, доставляющую энергію; такая реакція стала бы дѣйствовать только какъ соответствующее повышеніе температуры и могла бы не только не способствовать, но даже вредить. *Напротивъ, существенное условіе таково, что обѣ реакціи зависятъ одна отъ другой или связаны одна съ другой, такъ что одна безъ другой вообще не можетъ происходить.* Выполняется ли это условіе, можно узнать изъ химическаго уравненія. Если его можно разложить на два независимыя уравненія, то и химическіе процессы не связаны; если же, наоборотъ, такое разложеніе произвести нельзя, то условіе выполнено.

Такъ, можно было бы, на примѣръ, ожидать, что значительное выдѣленіе энергій при образованіи воды изъ ея элементовъ могло бы вызывать одновременное образованіе перекиси водорода изъ кислорода и водорода, причемъ потребная для послѣдней реакціи энергія доставлялась бы первой, соответственно, скажемъ, уравненію



Это предположеніе на опытѣ не выполняется, что согласуется съ указаннымъ сейчасъ правиломъ, потому что уравненіе можно разбить на два независимыхъ уравненія:



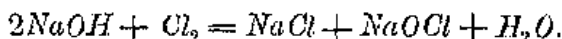
и оба процесса, поэтому не связаны или взаимно не обуславливаются.

Массу примѣровъ для противоположнаго случая дадутъ ниже указываемыя реакціи, которыя ведутъ къ образованію кислородныхъ соединеній хлора.

Хлорноватистая кислота. На стр. 165 было указано, что хлоръ поглощается растворомъ жидкаго натра. То, что образуется при этомъ, не можетъ быть, или не можетъ быть исключительно, хлористымъ натромъ, потому что послѣдній образуется изъ жидкаго натра и *хлористаго водорода*. Въ самомъ дѣлѣ, хотя хлористый натръ и образуется, но вмѣстѣ съ тѣмъ получается какое-то новое вещество.

Полученный раствор имѣеть ѣдкій вкусъ, но не чистый соленый вкусъ поваренной соли. На растительныя краски, напримеръ, лакмусъ, онъ дѣйствуетъ, подобно свободному хлору, обезцвѣчивающимъ образомъ, оказывается энергичнымъ дезинфицирующимъ средствомъ и при прибавленіи соляной кислоты выдѣляетъ хлоръ, что сейчасъ же можно замѣтить по цвѣту и запаху газа, между тѣмъ какъ поваренная соль вообще замѣтно не реагируетъ съ соляной кислотой.

Процессъ происходитъ по формулѣ



Образуется, следовательно, хлористый натръ или поваренная соль и другое вещество, содержащее въ себѣ кислородъ.

Если это соединеніе $NaOCl$ освободить отъ хлористаго натра, то оказывается, что его водный растворъ представляеть электролитъ, но не даётъ реакцій хлорнаго іона, потому что осадка съ солями серебра не получается. Очищенный растворъ, содержащій хлористый натръ, даётъ, конечно, этотъ осадокъ, но только вдвое меньше того, сколько соотвѣтствуетъ наличному количеству хлора.

Отсюда понятно, что это второе вещество хотя и есть соль, но не содержитъ хлорнаго іона. Следовательно, хлоръ долженъ находиться въ другомъ соединеніи. Наиболее возможно, и это отмѣчаетъ дѣйствительности, что хлоръ образуетъ съ кислородомъ іонъ OCl , натрій же составляетъ другой іонъ соли.

Следовательно, должна быть и кислота $HOCl$, которая получается черезъ соединеніе водорода съ іономъ OCl и которая при нейтрализаціи ѣдкимъ натромъ опять, даётъ первоначальную соль по формулѣ $HOCl + NaOH = NaOCl + H_2O$. Такую кислоту, дѣйствительно, удается приготовить. Она получила названіе *хлорноватистой кислоты*, а ея соли называются *хлорноватистокислыми солями*. Указанная натровая соль называется хлорноватистокислымъ натромъ.

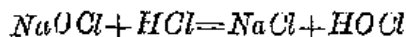
Полученіе кислотъ изъ солей. Для этой цѣли пользуются общимъ приёмомъ, который можно выразить словами: *чтобы получить кислоту, составятъ эту какую-нибудь соли, нужно соль разложить другою кислотой*.

Обозначимъ искомую кислоту черезъ HA , гдѣ A простой или сложный аніонъ, а ея соль—черезъ MA , гдѣ M —металлическій іонъ. Затѣмъ пусть NB —другая кислота; тогда при взаимодействіи обоихъ веществъ возможна слѣдующая реакція:



Такимъ образомъ, если бы реакція совершалась, то получалась бы искомая кислота и соль прибавленной кислоты. Теперь является еще другая задача: раздѣлить оба вещества и получить кислоту въ чистомъ видѣ.

Примѣняя это правило къ данному случаю, нужно было бы натровую соль, $NaOCl$, разложить соляной кислотой; въ процессѣ:



получалась бы искомая кислота вместе съ хлористымъ натромъ, такъ что оставалось бы только раздѣлить ихъ.

Опытъ показалъ, что процессъ, указанный въ общей схемѣ, всегда происходитъ, но никогда не доходить до конца. Всегда входитъ въ реакцію только часть имѣющихся веществъ, а другая часть остается безъ измѣненія. Иными словами, и здѣсь всегда наступаетъ химическое *равновѣсiе* (стр. 98). Для такого равновѣсiя необходимо, чтобы дѣйствующія вещества находились при этомъ въ опредѣленномъ отношенiи концентрацій, которое зависитъ отъ ихъ природы, температуры и многихъ другихъ условiй.

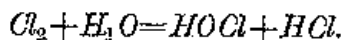
Если теперь одно изъ участвующихъ веществъ удалится, то равновѣсiе не можетъ больше существовать, но долженъ наступить процессъ, благодаря которому возмѣщается удаленное вещество. Если удалить и эта часть, то тотъ же самый процессъ продолжается далѣе и такимъ образомъ его можно вести до тѣхъ поръ, пока, въ концѣ-концовъ, не образуется все количество возможнаго продукта.

На этомъ основывается приготовленiе хлорноватистой кислоты при помощи описанной реакцiи. Если къ натровой соли прибавить слабой хлористоводородной кислоты, то часть соли превратится въ хлористый натръ и хлорноватистую кислоту, другая же часть остается неразложенной. Если смѣсь перегонять, то удаляется хлорноватистая кислота, которая оказывается наиболее летучей изъ четырехъ имѣющихся веществъ, и количество ея въ остаткѣ уменьшается. Поэтому должно образоваться новое количество кислоты; если она также удалена путемъ дистилляцiи, то, въ концѣ-концовъ, вся кислота, могущая образоваться соотвѣтственно наличнымъ количествамъ веществъ, дѣйствительно образуется и оказывается въ дистиллятѣ. На самомъ дѣлѣ это такъ и бываетъ.

При этомъ опытѣ нужно поступать очень осторожно, прибавляя кислоты меньше того, сколько требуется по формулѣ; слѣдуетъ также употреблять разведенную кислоту и вводить ее такъ, чтобы нигдѣ не могло оказаться избытка хлористоводородной кислоты. Въ данномъ случаѣ это необходимо потому, что соляная кислота дѣйствуетъ на хлорноватистую, какъ это сейчасъ будетъ разъяснено. Въ другихъ случаяхъ, гдѣ нечего опасаться подобнаго рода воздѣйствiя, такихъ предосторожностей не требуется.

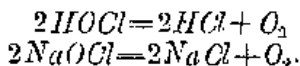
Свойства хлорноватистой кислоты. Полученный такимъ путемъ водный растворъ хлорноватистой кислоты на ряду съ общими реакцiями кислотъ обнаруживаетъ еще нѣкоторыя особенныя, которыя такъ или иначе маскируютъ общiя реакцiи. Безцвѣтный растворъ имѣетъ сильный запахъ, напоминающiй запахъ хлора, оказываетъ на органическiя краски энергичное обезцвѣчивающее дѣйствiе и по свойству дезинфицировать, а также убивать мелкiе организмы близко стоитъ къ хлору.

Вольнее сходство, которое обнаруживаетъ растворъ хлорноватистой кислоты съ воднымъ растворомъ хлора, зависитъ отъ того, что послѣднiй отчасти превращается въ хлорноватистую и хлористоводородную кислоту, по уравненiю



И этот процесс совершается не сплошь, но лишь отчасти, въ зависимости отъ концентрации и температуры. Обратнo хлористоводородная кислота и хлорноватистая дѣйствуютъ другъ на друга, образуя хлоръ и воду¹⁾, но также не сплошь. Такимъ образомъ, и для этого процесса применимо высказанное сейчасъ правило, что онъ можетъ быть доведенъ до конца въ томъ или другомъ смыслѣ, если удалять соответствующіе продукты реакціи.

Разложенія хлорноватистыхъ солей. Важнѣйшіи специфическія свойства хлорноватистой кислоты зависятъ отъ того, что она чрезвычайно легко теряетъ свой кислородъ и при этомъ переходитъ въ хлористоводородную кислоту. Хлорноватистыя соли превращаются при этомъ въ хлористыя. Въ формулахъ мы имѣемъ

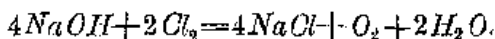


Такимъ образомъ, при дѣйствіи этихъ солей вещества, способныя поглощать кислородъ, соединяются съ кислородомъ или окисляются. Поэтому хлорноватистыя соли являются энергичными окислителями и въ этомъ отношеніи превосходятъ перекись водорода.

Эта легкая отдача кислорода хлорноватистыми солями происходитъ уже въ такой формѣ, что онъ выдѣляется газообразный кислородъ. При обыкновенныхъ условіяхъ процессъ совершается съ весьма малой скоростью, такъ что едва удается его замѣтить, но, какъ и всѣ медленно протекающіе процессы, съ помощью ускорителей можетъ въ значительной степени усиливаться, и тогда его легко удается наблюдать.

Въ этомъ случаѣ ускорителями являюся соли *кобальта*—металла, близкаго къ желѣзу (стр. 54). Если въ растворъ натровой соли, какъ она получается при пропусканіи хлора въ растворъ ѣдкаго натра, прибавить немного какой-нибудь кобальтовой соли, то образуется черншій осадокъ, окись кобальта, и сейчасъ же выдѣляется газъ, который, оказывается кислородомъ, какъ это легко обнаружить воспламененіемъ тлѣющей лучинки.

Образованіе хлорноватистой соли и ея разложеніе на хлористый металлъ и кислородъ можно представить себѣ въ видѣ *одного* процесса, если къ раствору ѣдкаго натра прибавить, немного кобальтовой соли и затѣмъ пропускать хлоръ. Тогда хлорноватистая соль образуется лишь временно и сейчасъ же распадается на хлористый металлъ и кислородъ. Процессъ въ такомъ случаѣ совершается по схемѣ:



Согласно общему закону каталитическихъ процессовъ, и здѣсь слѣдуетъ признать, что образованіе кислорода является процессомъ само-

¹⁾ Въ этомъ лежитъ причина, почему разложеніе хлорноватистокислого натра соляной кислотой слѣдуетъ производить осторожно, избѣгая временнаго или мѣтнаго избытка кислоты. При несоблюденіи этой предосторожности образуется хлоръ, который при дистиляціи перегоняется съ хлорноватистой кислотой и загрязняетъ ее.

стоятельно совершающимся, который можно съ помощью катализатора лишь *ускорить*. Даже во время образованія хлорноватистой соли при пропускании хлора въ тѣмъ натръ одновременно совершается этотъ послѣдній процессъ: слабое выдѣленіе кислорода. Можно было бы теперь спросить, почему же вообще происходитъ образованіе хлорноватистой соли и почему не сразу все количество веществъ стремится къ наиболѣе устойчивому состоянію, хлорному металлу и кислороду, какъ это выражается послѣднимъ уравненіемъ?

Законъ постепенныхъ стадій реакцій. Отвѣтъ на это опять-таки дастся общимъ закономъ, въ силу котораго при всѣхъ процессахъ не сразу достигается наиболѣе устойчивое состояніе, но сначала наступаетъ ближайшее или изъ числа возможныхъ состояній наименѣе устойчивое. Начиная отсюда, постепенно достигаются болѣе устойчивыя состоянія и превращеніе останавливается лишь тогда, когда, наконецъ, наступитъ состояніе, которое дальше не можетъ подвергаться измѣненію и поэтому оказывается самымъ устойчивымъ.

Для правильнаго пониманія этого положенія необходимо усенить себя, отчего зависитъ устойчивость системы. Выше было уже указано на это отношеніе (стр. 153) при окислительныхъ средствахъ; здѣсь предстоитъ разсмотрѣть вопросъ въ болѣе общемъ видѣ.

Свободная энергія. Каждый процессъ, совершающійся самъ собой, характеризуется тѣмъ, что, благодаря его теченію, можетъ получаться въ какой-либо формѣ работа. Ни одинъ изъ такихъ процессовъ при тѣхъ же самыхъ условіяхъ не происходитъ самъ собой въ обратномъ направленіи; чтобы принудить его къ этому, нужно вновь затратить работу. Тѣкъ, вода течетъ сама собой сверху внизъ и можетъ при этомъ производить работу; но, чтобы перевернуть ее снизу вверхъ, нужно поместить ее вверхъ или накачивать насосомъ, для чего всегда требуется работа.

Самыми неустойчивыми состояніями, слѣдовательно, оказываются тѣ, которыя заключаютъ въ себѣ наибольшую работу, а самыми устойчивыми тѣ, при которыхъ изъ системы извлечена вся та работа, которую она можетъ доставить. При этомъ слово работа употреблялось въ самомъ широкомъ своемъ значеніи, т.-е. оно означаетъ какую-нибудь форму энергіи (стр. 22).

Отсюда можно было бы заключить, что смыслъ устойчивыя состоянія—тѣ, которыя связаны съ наименьшимъ и самымъ неустойчивыя—съ наибольшимъ количествомъ энергіи. Это было бы вѣрно, если бы вся энергія, заключающаяся въ системѣ, могла быть, прямо перенесена на другую какую-нибудь систему или превращена въ работу; что это не такъ, становится понятно, если, напримеръ, поставитъ себя задачу воспользоваться давленіемъ воздуха для какихъ-либо работъ; хотя воздухъ, находящійся подъ обыкновеннымъ давленіемъ, можетъ производить весьма значительную работу, если бы его имѣть въ пространствѣ, въ которомъ существуетъ гораздо меньшее давленіе, но нельзя заставить его работать, разчѣ окружающая среда находится при томъ же самомъ давленіи.

Поэтому нужно отличать энергію, которая можетъ быть перенесена на другую систему, отъ той, у которой нѣтъ этой способности. Первую

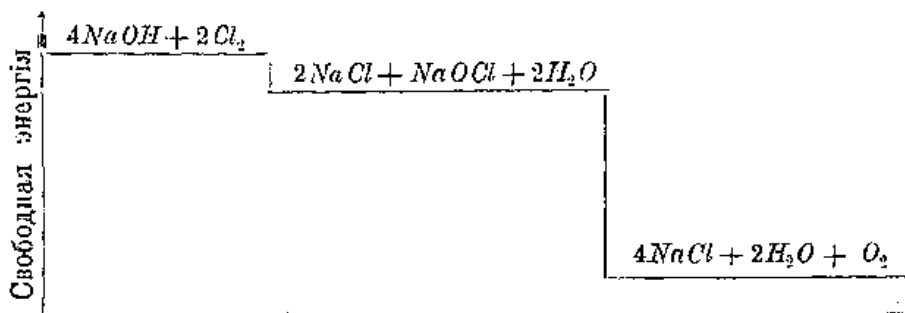
называютъ *свободной* энергіей, вторую *связанной*. *Полная энергія системы представляетъ, такимъ образомъ, сумму ея свободной и связанной энергіи*. Всѣ самостоятельно идущіе процессы происходятъ только при условіи уменьшенія *свободной энергіи*, потому что подъ процессомъ мы разумѣемъ, въ концѣ-концовъ, не что иное, какъ переносъ энергіи изъ одной системы въ другую.

Установивши эти понятія, мы можемъ сказать, что и всѣ химическіе процессы могутъ протекать только такимъ образомъ, что уменьшается *свободная энергія*. Самой неустойчивой, слѣдовательно, будетъ форма съ наибольшей свободной энергіей, самая устойчивая—съ наименьшей.

Нѣтъ необходимости разсмѣривать *полную энергію* въ той же самой послѣдовательности, въ какой и свободную, потому что вполне возможно, что въ то время, какъ уменьшается свободная энергія, связанная возрастаетъ въ такой мѣрѣ, что полная энергія возрастаетъ. Такая система во время процесса будетъ охлаждаться, такъ какъ потребная энергія почти безъ исключенія получается изъ наличной теплоты. Всѣ процессы, протекающіе сами собой съ охлажденіемъ, относятся, слѣдовательно, къ этому классу. Примеры этого далеко не рѣдки. Летучая жидкость, самопроизвольно испаряясь въ пространство, лишешкомъ ея паровъ, охлаждается; соли, растворяясь сами собой въ водѣ, производятъ охлажденіе, а также многіе химическіе процессы совершаются сами собой съ охлажденіемъ. Всѣ эти случаи являются примѣрами того, что, несмотря на уменьшеніе свободной энергіи, общая энергія при самостоятельномъ совершающемся процессѣ можетъ возрастать.

Вопросъ о томъ, какъ измѣрять свободную энергію, здѣсь не можетъ разсматриваться. Достаточно того, что самостоятельность процесса указываетъ на пониженіе свободной энергіи системы.

Чтобы примѣнить сказанное къ нашему примѣру, обозначимъ систему хлоръ плюсъ гидридъ натръ, какъ форму съ наибольшей свободной энергіей. Возникающая изъ нея новая система хлористый натръ и хлорноватистый натрій имѣетъ меньше свободной энергіи, а хлористый натръ плюсъ кислородъ—наименьшую свободную энергію. Если значеніе свободной энергіи выразить высотой, то отношенія наглядно представляются въ предлагаемой фигурѣ:

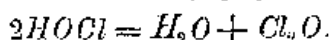


По виду фигуры становится также понятно, почему съ самой верхней ступени не сразу достигается самая нижняя, а сперва полу-

частью промежуточной. Этимъ дается отвѣтъ на поставленный на стр. 204 вопросъ.

Окись хлора. Хлорноватистая кислота въ чистомъ, т.-е. безводномъ, состояніи неустойчива. При попыткахъ приготовить ее, изъ кислоты выдѣляются элементы воды и остается соединеніе хлора съ кислородомъ, которое не является уже кислотой, потому что въ немъ нѣтъ водорода.

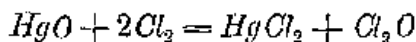
Этотъ процессъ происходитъ по формулѣ



Новое вещество называется окисью хлора. Такъ какъ оно образуется изъ хлорноватистой кислоты черезъ потерю воды, то называется также ангидридомъ хлорноватистой кислоты. Это названіе—дополнительно общепотребительное; различными вещества, образующіяся изъ другихъ отщепленіемъ элементовъ воды, называютъ *ангидридами* этихъ веществъ.

* Это названіе возникло вслѣдствіе допущенія, что какъ будто въ исходномъ веществѣ заключаются не только элементы воды, но и самая вода въ готовомъ видѣ. Изъ этому предположенію пришли на томъ основаніи, что нѣкоторые вещества чрезвычайно легко и быстро отдаютъ воду. Но болѣе тщательное изученіе фактовъ показало, что существуетъ непрерывный переходъ отъ веществъ, очень легко отдающихъ воду, къ такимъ, изъ которыхъ вода можетъ получаться только съ помощью особенно энергичныхъ реакцій. Поэтому самымъ научнымъ представляется не допускать ни въ какомъ случаѣ предварительнаго образованія воды, тѣмъ болѣе, что съ такимъ взглядомъ нельзя даже связать никакого опредѣленнаго смысла.

Окись хлора получается легче всего, если реакцію образования соли хлорноватистой кислоты (стр. 201) производить съ какимъ-нибудь окисломъ, который не образуетъ соли. Для этого лучше всего годится окись ртути. Если пропускать токъ сухого хлора надъ окисью ртути¹⁾, то происходитъ слѣдующая реакція:



Здѣсь *Hg*—знакъ ртути; ея окись состоитъ изъ равныхъ соединительныхъ вѣсовъ ртути и кислорода. Хлорная ртуть остается въ видѣ твердаго вещества, а окись хлора, газообразная при комнатной температурѣ, выдѣляется и можетъ быть собрана.

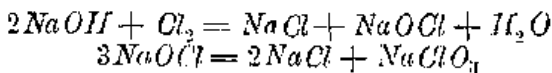
Окись хлора—газъ желто-бурого цвѣта съ сильнымъ неприятнымъ запахомъ; при 5° газъ можетъ быть сжаты въ жидкость; въ водѣ онъ растворяется, медленно переходя въ хлорноватистую кислоту. Въ газообразномъ и еще болѣе въ жидкомъ состояніи онъ очень непроченъ и лег-

¹⁾ Требуемая для опыта окись ртути должна обладать специальнымъ свойствомъ, чтобы процессъ протекалъ удовлетворительно. При слишкомъ тонкомъ измельченіи ея реакція идетъ слишкомъ быстро, причѣмъ можетъ получиться и взрывъ, при слишкомъ грубомъ—очень медленно и къ газу примѣшивается хлоръ. Лучше всего слабо прокалить окись, приготовленную изъ хлорной ртути въ водномъ растворѣ осажденіемъ такимъ патромъ.

ко разлагается со взрывомъ на хлоръ и кислородъ. Такъ какъ при разложеніи освобождается теплота (стр. 157), то этимъ объясняются взрывчатые свойства окиси хлора. На свѣту газъ также разлагается на свои элементы, хотя большей частью безъ взрыва.

Хлорноватая кислота. Образованіе ея солей. Указанныя на стр. 206 стадіи превращенія хлора и ѣдкаго натра еще не все, которыя только возможны; есть еще двѣ, между средней и низшей стадіей. Если растворъ $NaCl + NaOCl$, полученный при пропусканіи хлора въ растворъ ѣдкаго натра, долгое время сохранять, то его свойства измѣняются. Скорѣе всего это происходитъ при нагреваніи и при небольшомъ избыткѣ хлора въ растворѣ. Растворъ мало-по-малу теряетъ свою способность обезцвѣчивать и свой запахъ, а спустя нѣкоторое время онъ не содержитъ больше хлорноватистой соли, потому что не выдѣляется на холоду хлора съ слабой соляной кислотой.

При выпариваніи раствора получаютъ двѣ соли: хлористый натръ и другая, также содержащая кислородъ; анализъ даетъ составъ, выражающійся формулой $NaClO_3$; эта соль называется *хлорноватокислымъ натромъ*. Увѣдительно, совершающіеся процессы можно представить уравненіями:



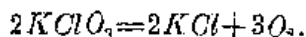
или, если выбросить промежуточную стадію,



Такъ какъ хлорноватокислый натръ — весьма легко растворимая соль, которая трудно отдѣляется отъ одновременно образовавшейся поваренной соли, то предпочитаютъ готовить соответствующую калийную соль, пропуская хлоръ въ растворъ ѣдкаго кали. Такъ какъ кали во всѣхъ своихъ химическихъ отношеніяхъ чрезвычайно сходенъ съ натромъ, то происходящія реакціи оказываются совершенно одинаковыми съ описанными, и не требуется ихъ излагать еще разъ. Продуктомъ является хлорноватокислый калий съ хлористымъ калиемъ и такъ какъ первая соль на холоду гораздо менѣе растворима, чѣмъ вторая, то она выдѣляется при охлажденіи раствора, полученнаго дѣйствіемъ хлора на ѣдкое кали.

Образовавшаяся соль — нальтъ старый знакомый; это — та самая соль, изъ которой готовится кислородъ для лабораторнаго употребленія (стр. 61). Одновременно образовавшаяся соль, хлористый калий, представляетъ соль, очень похожую на хлористый натрій.

Изъ того, что сообщено раниѣ, известно, что хлорноватокислый калий (хлорноватокислый натрій относится совершенно одинаково) при нагреваніи распадается на кислородъ и хлористый калий. Процессъ происходитъ по формулѣ (гдѣ K — знакъ калия):



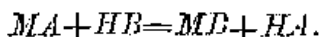
Какъ видно, это — послѣдняя стадія дѣйствія хлора на гидраты окисей, но къ указаннымъ (стр. 206) тремъ стадіямъ нужно прибавить еще

четвертую, которая находится между хлорноватистой солью и самой низкой. Въ скоромъ времени мы увидимъ, что нужно включить еще пятую стадію.

Соотвѣственно незначительному уступу между стадіей хлорноватокислой соли и стадіей кислорода, этотъ послѣдній переходъ не совершается уже такъ легко и быстро, какъ превращеніе хлора въ хлорноватистую соль и послѣдней въ хлорноватокислую соль. При обыкновенной температурѣ хлорноватокислыя соли практически постоянны и только при повышенной температурѣ реакція идетъ настолько быстро, что ее можно наблюдать. Было уже указано (стр. 61), что ее можно ускорить каталитическими вѣзвнціями. Помимо названнаго браунштейна, окись желѣза оказывается очень дѣятельнымъ ускорителемъ разложенія.

Полученіе хлорноватой кислоты. Изъ хлорноватокислаго калия или натрія не совсемъ легко удается добыть хлорноватую кислоту. Правда, водный растворъ соли отчасти разлагается другими кислотами такъ же, какъ это происходитъ вообще (стр. 201), но такъ какъ хлорноватую кислоту нельзя перегонать, то отдѣленіе невозможно въ томъ видѣ, какъ при хлорноватистой кислотѣ. Поэтому приходится указать другой способъ.

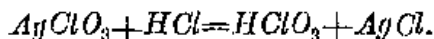
Разсмотримъ данное на стр. 201 уравненіе



Искомую кислоту *HA* можно приготовить, не только удаливъ ее изъ сферы реакціи, но можно также получить ее одну въ остаткѣ, удаливъ еполна соль *MB*. Правда, соли вообще нелетучи, и примѣнявнійся при кислотахъ способъ перегонки не годится; но многія соли оказываются нерастворимыми и, осаждаясь въ видѣ осадка, онѣ производятъ реакцію столь же совершенно, какъ это достигается и путемъ удаленія кислоты.

Чтобы осуществить эту мысль, нужно только составныя части *M* и *B* выбрать такъ, чтобы онѣ вмѣстѣ давали нерастворимую соль, т.-е. нужно приготовить такую соль некоей кислоты, которая превращается съ другой кислотой въ нерастворимую соль; этой кислотой и нужно будетъ разлагать соль.

Теперь мы уже знаемъ металлъ, который съ еолной кислотой даетъ нерастворимую соль, — серебро. Хлористое серебро такъ мало растворимо, что даже очень слабыя растворы хлористыхъ солей даютъ осадокъ съ солями серебра (стр. 186). Такимъ образомъ, въ общемъ уравненіи нужно замѣстить *M* серебромъ и *B* хлоромъ; если приготовить хлорноватокислое серебра и разлагать его селной кислотой, то образуется хлористое серебро и хлорноватая кислота по уравненію (*Ag* знакъ — серебра):



Хлорноватокислое серебро можно получить тѣмъ же самымъ путемъ, что и хлорноватокислый натрій или калий: дѣйствіемъ хлора на гидратъ окиси серебра.

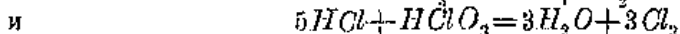
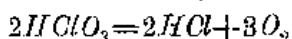
Ту же самую мысль можно выполнить еще инымъ путемъ, потому что всякая нерастворимая соль даетъ возможную комбинацію. Въ самомъ дѣлѣ, на практикѣ для приготовления хлорноватой кислоты примѣняютъ

также большой частью другія вещества, именно хлорноватокислый барій и сѣрную кислоту. Они приводятъ къ одинаковому результату, потому что сѣрникокслый барій въ свою очередь— соль, весьма труднорастворимая.

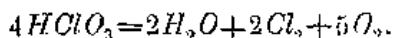
При этомъ способѣ приготовления нужно точно соразмѣрять количества взаимодействующихъ веществъ, чтобы то или другое изъ нихъ не было въ избыткѣ и не загрязнило остающуюся хлорноватую кислоту. Впрочемъ самый методъ до известной степени гарантируетъ отъ этого; нужно только одно вещество прибавлять къ раствору другого до тѣхъ поръ, пока еще образуется осадокъ. Отстоявшуюся жидкость перемѣиваютъ, прибавляя каплю перваго вещества, имѣть ли въ ней уже избытка второго, и такимъ образомъ поступаютъ попеременно, пока небольшая проба раствора не дастъ осадка ни съ тѣмъ, ни съ другимъ веществомъ.

* Не слѣдуетъ думать, что такимъ путемъ получается „абсолютно“ чистый растворъ. Это было бы такъ при условіи абсолютной нерастворимости осадка, а этого никогда не бываетъ. Но если растворимость осадка известна на основаніи другихъ измѣреній, то можно вычислить размѣры еще остающагося загрязненія.

Полученный такимъ образомъ растворъ хлорноватой кислоты представляеть сильно кислую, безцвѣтную жидкость, довольно постоянную въ растворенномъ состояніи, хотя медленно разлагающуюся на кислородъ и соляную кислоту; послѣдняя въ свою очередь дѣйствуетъ на остальную хлорноватую кислоту съ образованіемъ хлора и воды, такъ что, въ концѣ-концовъ, появляются хлоръ и кислородъ, по уравненіямъ:



или, соединяя вмѣстѣ,



Чѣмъ концентрированнѣе становится растворъ и чѣмъ выше поднимается температура, тѣмъ быстрѣе происходитъ разложеніе. Благодаря большому количеству кислорода, который при этомъ выдѣляется, хлорноватая кислота оказывается сильнымъ окислителемъ.

Хлорноватая кислота, какъ таковая, не имѣетъ примененія, между тѣмъ какъ соли хлорноватой кислоты употребляются въ большомъ количествѣ. Болѣе подробно объ этомъ будетъ сообщено при соответствующихъ металлахъ.

Растворимость солей. Вышеупомянутое раздѣленіе двухъ солей путемъ кристаллизаціи на основаніи ихъ неодинаковой растворимости требуетъ для успѣшнѣго выполненія знанія обѣихъ законовъ, которымъ подчиняются растворы твердыхъ веществъ. Наиболѣе важными изъ нихъ являются слѣдующіе законы.

Если твердое вещество растворяется въ какой-либо жидкости, то для каждой температуры существуетъ опредѣленная *растворимость*, т. е. опредѣленное отношеніе между раствореннымъ веществомъ и количествомъ растворителя. Это отношеніе можно выразить двоякимъ способомъ: принимая или общее количество раствора, или же только количество растворителя за единицу, т. е. считая равнымъ ста. Въ научномъ

отношеніи мѣлесообразнѣ первый способъ обозначенія; наоборотъ, употребляется почти только второй, котораго приходится держаться и здѣсь.

Поэтому *растворимость* выражается количествомъ твердаго вещества, которое можетъ растворяться въ 100 частяхъ растворителя.

Если смѣшавъ съ жидкостью твердаго вещества меньше, нежели это соотвѣтствуетъ растворимости, то все переходитъ въ растворъ, и жидкость называется *ненасыщенной*, потому что она можетъ поглотить еще дальнѣйшія количества твердаго вещества. Если же въ нее внести больше твердаго вещества, то растворяется количество, соотвѣтствующее растворимости, а избытокъ остается нераствореннымъ. Отъ величины этого избытка растворимость совершенно не зависитъ; такимъ образомъ, концентрація оказывается одинаковою, много ли или мало твердаго вещества соприкасается съ жидкостью.

Растворимость поэтому является выраженіемъ равновѣсія между твердой и жидкой частью, подобно тому, какъ, напримѣръ, точка плавленія въ случаѣ единичнаго вещества есть выраженіе равновѣсія между твердой и жидкой формой. Въ обоихъ случаяхъ равновѣсіе не зависитъ отъ относительныхъ и абсолютныхъ количествъ участвующихъ фазъ. Это оказывается совершенно общимъ положеніемъ для всѣхъ равновѣсій между различными фазами.

* Если не имѣется нѣлицо твердаго вещества, то имѣть, сабдопателно, одного фактора равновѣсія, а также и имѣть причины, которая обуславливаетъ опредѣленную концентрацію. Отсюда находить, что растворъ самъ по себѣ не имѣеть обязательно опредѣленной концентраціи. Для случая ненасыщенныхъ растворовъ это ясно безъ дальнѣйшихъ разсужденій; можно какія угодно малыя количества твердаго вещества растворить въ данномъ количествѣ жидкости. Но положеніе должно пагги примѣненіе также для болѣе концентрированныхъ растворовъ, т.-е. должны существовать растворы, содержащіе твердаго вещества больше, чѣмъ соотвѣтствуетъ равновѣсію при наличности твердой формы.

* Такие растворы, дѣйствительно, можно приготовить различнымъ образомъ. При отсутствіи твердаго вещества (по крайней мѣрѣ, въ извѣстныхъ предѣлахъ) они такъ же устойчивы, какъ и ненасыщенные растворы, но при соприкосновеніи съ твердой формой они относятся совершенно противоположно ненасыщеннымъ. Въ то время, какъ ненасыщенные растворяютъ твердое вещество, *пересыщенные*, какъ ихъ называютъ, выделяютъ, наоборотъ, столько твердаго вещества, что снова устанавливается состояніе насыщенія.

Вліяніе температуры и давленія на растворимость. Съ измѣненіемъ температуры вообще измѣняется растворимость. У большинства твердыхъ веществъ она увеличивается съ повышеніемъ температуры, но у нѣкоторыхъ уменьшается. Обыкновенно измѣненіе растворимости съ температурой можно представить линіей, откладывая температуры направо, растворимость вверхъ. Чер. 72 изображаетъ такія линіи для хлористаго натра, хлористаго калия и хлорноватокислаго калия. Изъ чертежа можно усмотрѣть слѣдующее:

Растворимость хлористаго калия растетъ пропорціонально температурѣ, т.-е. для одинаковыхъ измѣненій температуры въ одинаковыхъ

размѣрахъ измѣняется содержаніе насыщеннаго раствора. Растворимость хлорноватокислаго калия, напротивъ, возрастаетъ, *усиливаясь* съ температурой, потому что для одинаковыхъ разностей температуры измѣненія растворимости оказываются тѣмъ больше, чѣмъ выше температура. Первое обстоятельство выражается прямолинейнымъ направлениемъ линіи, второе — искривлениемъ ея.

Растворимость хлористаго натра характеризуется тѣмъ, что она почти не зависитъ отъ температуры, т. е. при различныхъ температурахъ сохраняетъ почти одинаковое значеніе. Это обстоятельство непосредственно видно изъ того, что линія направляется почти горизонтально.

Если задать себѣ вопросъ, можетъ ли растворимость зависеть, кромѣ температуры, еще отъ другихъ условий, то отвѣтъ на это получается на основаніи закона фазъ (стр. 168). Такъ какъ намъ приходится имѣть здѣсь дѣло съ двумя составными частями, твердымъ веществомъ и

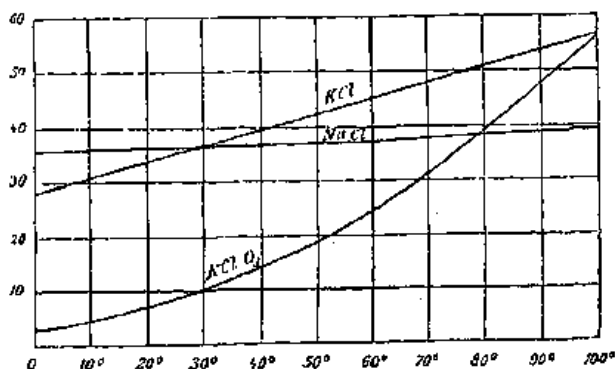


Рис. 72.

растворителемъ, то сумма фазъ и степеней свободы равняется $2 + 2 = 4$. Въ растворѣ, находящемся въ равновѣсіи съ твердымъ тѣломъ, мы имѣемъ двѣ фазы, именно растворъ и твердое тѣло; слѣдовательно, имѣются еще двѣ степени свободы. Одна обуславливается температурой; остается еще одна; такимъ образомъ, возможно, что при данной температурѣ растворимость измѣняется отъ другихъ условий, напримѣръ, отъ давленія.

Опыты въ этомъ направленіи показали, что такая измѣчивость во всякомъ случаѣ существуетъ, но составляетъ лишь чрезвычайно малую величину. Требуется весьма значительныя давленія, исчисляемая сотнями атмосферъ для того, чтобы вызвать лишь едва измѣримое измѣненіе растворимости. Поэтому для обыкновенныхъ цѣлей мы въ правѣ обращать столь же мало вниманія на возможность этого вліянія, какъ и на измѣняемость точки плавленія отъ давленія.

Соотношеніе между растворимостью и теплотой растворенія. На вопросъ, чѣмъ обуславливается зависимость растворимости отъ температуры и давленія, или, лучше сказать, находится ли она въ связи

съ какимъ-либо другихъ свойствомъ веществъ, можно отвѣтить на основаніи того же самаго принципа равновѣсія, неоднократно уже примѣнявшагося къ тѣмъ вліяніямъ, которыми подчиняется равновѣсіе. Если производимъ давленіе на систему, то обнаруживается процессъ, противоположный давленію. Слѣдовательно, если мы имѣемъ насыщенный растворъ и повышаемъ его температуру, то равновѣсіе нарушится такимъ образомъ, что наступаетъ реакція, связанная съ пониженіемъ температуры. Въ наиболѣе частомъ случаѣ, когда раствореніе твердыхъ веществъ совершается съ поглощеніемъ теплоты, слѣдовательно, съ пониженіемъ температуры, такой процессъ долженъ будетъ наступить, и растворимость будетъ возрастать съ температурой. Но бывають также случаи, когда, вслѣдствіе растворенія, выдѣляется теплота. Такие вещества будутъ уменьшать свою растворимость съ повышеніемъ температуры. Наконецъ, вещества, которыя измѣняютъ свое состояніе насыщенія безъ теплого эффекта, будутъ имѣть также растворимость, независимую отъ температуры.

Эти соотношенія, дѣйствительно, удастся обнаружить во многихъ случаяхъ, и неизвѣстно ни одного случая, гдѣ можно было бы указать противорѣчіе.

* Кажущіяся противорѣчія возникали во всякомъ случаѣ, благодаря ложному примѣненію теоріи. На основаніи сказаннаго ясно, что дѣло идетъ о теплотѣ, которая поглощается или выдѣляется, когда продолжаемъ растворять соль въ растворѣ, насыщенномъ при извѣстной температурѣ. Это количество теплоты не слѣдуетъ смѣшивать съ тѣмъ, которое сопровождаетъ раствореніе вещества въ *чистой* растворителѣ и которое сдѣлалось обычнымъ объектомъ измѣренія. У очень мало-растворимыхъ веществъ, правда, оба количества различны поамѣтно, но они должны имѣть не только различное значеніе, но и различный знакъ въ тѣхъ случаяхъ, когда вещества обильно растворяются.

Кристаллизація. Отсюда вытекаетъ теперь общее отношеніе вещества и его раствора. Если вещество образовалось въ растворѣ, то оно можетъ выдѣлиться не ранѣе, чѣмъ его концентрація сдѣлается болѣе соответствующей насыщенію при наличной температурѣ. Если эта концентрація перейдена, то *можетъ* наступить выдѣленіе, но оно не происходитъ необходимымъ образомъ, такъ какъ растворъ можетъ оставаться также пересыщеннымъ. Но разъ только началось выдѣленіе вещества, то оно идетъ до тѣхъ поръ, пока въ растворѣ не останется лишь количество, соответствующее насыщенію.

Въ особенності у веществъ, растворимость которыхъ увеличивается съ температурой, насыщала ихъ при болѣе высокихъ температурахъ, получаютъ растворы, по охлажденіи оказывающіеся пересыщенными и потому выдѣляющіе твердое вещество. Такъ какъ оно при такихъ условіяхъ болѣею частью хорошо кристаллизуется, то такой методъ называютъ *перекристаллизаціей*. Изъ указанныхъ на черт. 72 веществъ хлорноватокислый калий можетъ выкристаллизоваться очень хорошо изъ горячаго раствора, потому что разница въ растворимости при различныхъ температурахъ весьма велика. Менѣе пригоденъ для этого хлористый калий и совершенно не годится хлористый натрій. Если хотя бы

перекристаллизовать такія вещества, то нужно примѣнять другія средства, подѣ влияніемъ которыхъ выдѣляется твердое вещество.

* Это различіе можно представить весьма наглядно на опытѣ. Если въ кипящую воду внести столько хлорноватокислаго калия, сколько его еще можетъ растворяться, то при охлажденіи выдѣляется такое количество соли, что жидкость застываетъ въ неподвижную кашу. Изъ насыщеннаго при нагреваніи раствора хлористаго калия осаждается гораздо меньше кристалловъ, а изъ раствора хлористаго натра почти ничего.

Кромѣ какъ измѣненіемъ температуры, можно заставить кристаллизоваться растворы также путемъ уменьшенія растворителя. Въ случаѣ летучихъ жидкостей это легче всего достигается испареніемъ. Если, напримеръ, выпаривать воду соляныхъ рассоловъ, встрѣчающихся въ естественныхъ условіяхъ, то содержащаяся въ нихъ соль получается въ кристаллическомъ состояніи. Эта кристаллизация черезъ испареніе примѣняется, пожалуй, еще чаще, чѣмъ кристаллизациа черезъ охлажденіе.

Отношеніе смѣшанныхъ солей. Закономѣрности, подобныя только-что изложеннымъ, имѣютъ мѣсто и въ томъ случаѣ, когда присутствуетъ одновременно нѣсколько солей или вообще нѣсколько твердыхъ веществъ. Также и въ этомъ случаѣ каждой температурѣ соответствуетъ опредѣленное состояніе насыщенія, независимое отъ отношенія между количествами различныхъ фазъ. Разумѣется, растворимость въ присутствіи нѣсколькихъ солей для каждой въ отдѣльности уже не та, какаа была только при одной соли, но обнаруживается взаимное вліяніе. Оно, впрочемъ, касается только численныхъ величинъ, но не общихъ отношеній.

Если теперь въ смѣшанномъ растворѣ перейдено состояніе насыщенія, то переходъ совершается вообще не одновременно у обоихъ веществъ, но растворъ, пересыщенный относительно одного, бываетъ еще ненасыщеннымъ по отношенію къ другому веществу. Поэтому изъ такого раствора выдѣляется только одно твердое вещество, и этимъ достигается его отдѣленіе отъ другого.

Если, напримеръ, выпаривается растворъ какой-нибудь смѣси солей, то сначала будетъ выдѣляться только та соль, которая прежде достигается своей точки насыщенія. Если выбрать выдѣлившіяся массы, то вещество получается въ чистомъ видѣ. Только когда одновременно достигается точка насыщенія также другихъ веществъ, тогда и они выдѣляются вмѣстѣ съ первымъ и получается смѣсь.

Въ такихъ случаяхъ обыкновенно можно производить раздѣленіе еще дальше, пользуясь неодинаковой измѣнчивостью растворимости въ зависимости отъ температуры. Если, напримеръ, растворъ хлористаго калия и хлорноватокислаго калия, который сперва давалъ возможность выкристаллизовать чистый хлорноватокислый калий, доведенъ до такого состоянія, что при дальнѣйшемъ выпариваніи выдѣляются одновременно обѣ соли, то дальше слѣдовало бы его концентрировать только при болѣе высокой температурѣ. Тогда хлорноватокислый калий становится относительно болѣе растворимымъ, и жидкость выдѣляетъ только хлористый калий; если потомъ снова почти достигается насыщеніе относительно хлорноватокислаго калия, то при охлажденіи получается смѣсь, содержащая много хлорноватокислаго калия и мало хлористаго, и новымъ

раствореніемъ и кристаллизаціей удается отдѣлить большую часть хлорноватокислаго калия. Повторнымъ раздѣленіемъ, въ концѣ-концовъ, задача разрѣшается настолько, что можно пренебречь нераздѣлимымъ остаткомъ.

Какъ слѣдуетъ поступать въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, это зависитъ, слѣдовательно, отъ знаній отношеній растворимости. Изложенныя общія соотношенія позволяютъ въ каждомъ случаѣ опредѣлить наиболѣе цѣлесообразный планъ.

Хлорная кислота. Дальнѣйшая стадія между хлорноватокислой солью и кислородомъ получается при осторожномъ нагреваніи хлорноватокислаго калия или какой-либо другой соли той же кислоты. Одна часть соли, количество которой опредѣляется вышними условіями, преимущественно качествомъ сосуда и присутствіемъ твердыхъ загрязненій въ соли, разлагается на кислородъ и хлористый калий; другая часть, напротивъ, переходитъ въ соединеніе, болѣе богатое кислородомъ.

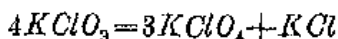
Если держать хлорноватокислый калий при температурѣ, лежащей немного выше его точки плавленія, то значительное вначалѣ выдѣленіе кислорода становится все медленнѣе, и гораздо раньше, чѣмъ выдѣленъ весь возможный кислородъ, оно прекращается совершенно. Въ то же самое время изъ расплавленной соли начинаютъ выдѣляться твердыя корки, и когда заканчивается выдѣленіе кислорода, соль затвердѣваетъ, хотя бы температура не понижалась.

Образовавшуюся смѣсь солей путемъ кристаллизаціи легко можно раздѣлить на хлористый калий, легко растворимый, и новую соль, растворимость которой въ водѣ весьма незначительна. Она получается почти въ чистомъ видѣ, если тонко измельченную смѣсь выпарить холодной водой, вѣдущее чего удалится большая часть хлористаго калия, и затѣмъ растворить остатокъ въ горячей водѣ; при охлажденіи выкристаллизовывается новая соль.

Анализъ показываетъ, что она состоитъ изъ калия, хлора и кислорода, соотвѣтственно формулѣ $KClO_4$, и слѣдовательно, представляетъ собой калийную соль кислоты $HClO_4$, называемой *хлорной кислотой*. Ея соли называются *хлорнокислыми*.

Свободная кислота получается изъ хлорноватой кислоты, подобно тому, какъ калийная соль изъ хлорноватокислой соли, именно, если выпаривать при повышенной температурѣ хлорноватую кислоту. Часть кислоты распадается тогда на воду, хлоръ и кислородъ (стр. 209); другая часть, напротивъ, поглощая кислородъ разложившейся части, переходитъ въ хлорную кислоту.

Слѣдующее уравненіе наглядно представляетъ процессъ для калийной соли:



Для кислоты уравненіе то же самое, только на мѣсто K слѣдуетъ поставить H .

Хотя превращеніе совершается съ выдѣленіемъ кислорода, однако, это оказывается не существеннымъ, потому что при очень осторожномъ нагреваніи можно производить превращеніе такъ, что кислородъ не выдѣляется совсѣмъ.

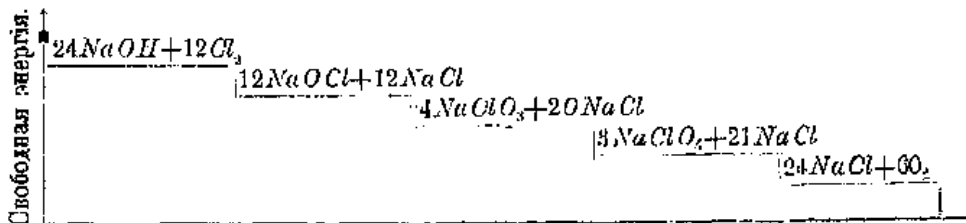
Свойства хлорной кислоты. Хлорная кислота гораздо прочнее других кислородных кислот хлора. В то время, как хлорноватистые соли под влиянием соляной кислоты мгновенно, а хлорноватые соли очень легко расщепляются на хлор и воду, у хлорнокислых солей этого не происходит; их можно выпаривать с соляной кислотой, причем не наступает разложения и хлор не выделяется. Поэтому возможно также дистиллировать хлорную кислоту и из хлорнокислых солей перегонкой с кислотами можно получить хлорную кислоту, хотя точка кипения кислоты лежит довольно высоко.

Хлорная кислота обнаруживает весьма различные свойства, смотря по тому, совершенно ли она без воды, или же содержит немного воды. Приготовленная из хлорнокислых солей перегонкой с серной кислотой, она представляет маслянистую жидкость, кипящую выше 200°, чрезвычайно постоянную и не обнаруживающую окислительных свойств. Она содержит 70% чистой кислоты и 30% воды. Если же жидкость смешать с двойным объемом серной кислоты и снова перегонять, то вода будет задерживаться серной кислотой и переходить чистой кислотой $HOClO_2$ в вид дымчатой жидкости. При дальнейшей перегонке идет водная кислота и в приемник соединяется с безводной в кристаллический гидрат $HOClO_2 + H_2O$; из него осторожной перегонкой можно снова получить чистую кислоту. Она бесцветна, весьма легко летуча, имеет плотность 1,78 и чрезвычайно легко разлагается, так что в соприкосновении с веществами, способными окисляться, обыкновенно энергично взрывается. При смешивании с водой она растворяется с сильным выделением тепла, с шипением и дает очень прочный раствор, который при выпаривании оставляет маслянистую постоянную кислоту 70%.

Причина этих различий опять лежит в том, что водный раствор кислоты заключает в себя ионы, чего нет у безводной кислоты (стр. 186). Ионы гораздо постояннее, чем чистая кислота, и поэтому совершенно незамыслимо разложение хлорной кислоты в ее солях.

Хлорная кислота представляет дальнейший пример растворов, точки кипения которых, в зависимости от состава, изменяются таким образом, что при определенном содержании достигают высшего значения. Подробно описанные отношения при соляной кислоте (стр. 189) повторяются также и здесь, и даже тот факт, что безводная кислота дымит во влажном воздухе, является дальнейшим доказательством сходства.

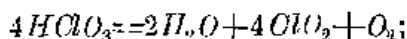
Указанная на стр. 203 последовательность продуктов взаимодействия хлора на йодид натрия должна быть пополнена в следующем виде:



Образовавшийся при переходѣ ко второй стадіи $12H_2O$ для краткости были выпущены, такъ какъ въ дальнѣйшемъ онѣ не принимаютъ участія въ превращеніяхъ.

Дальнѣйшія кислородныя соединенія хлора. Описанными до сихъ поръ веществами не исчерпывается то разнообразіе, которое представляютъ соединенія хлора съ водородомъ и кислородомъ; впрочемъ, неразсмотрѣнные вещества по своему значенію уступаютъ раѣе названнымъ.

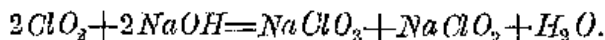
Если хлорноватокислую соль разлагать какой-нибудь сильной кислотой, напримеръ, сѣрной кислотой, то по общей схемѣ сперва образуется хлорноватая кислота. Но она въ безводномъ состояніи неустойчива и сейчасъ же подвергается распаду по формулѣ



другими словами, изъ составныхъ частей кислоты образуется вода, которая требуется для образованія болѣе прочныхъ ионовъ остаточной хлорноватой кислоты.

Соединеніе ClO_2 , образующееся при этомъ, носитъ названіе двуокиси хлора или перокиси хлора и является въ видѣ желтобурого газа, который при температурѣ ниже 10° можно сгустить въ жидкость того же цвѣта. Газъ, какъ и жидкость, крайне взрывчатъ. Чтобы показать это, на дно 2—3 литровой широкогорлой стеклянки помѣщаютъ чашечку съ небольшимъ количествомъ хлорноватокислаго камня и спускаютъ туда нѣсколько капель концентрированной сѣрной кислоты. Съ характернымъ трескомъ, обусловливаемымъ небольшими взрывами, образуется газъ желтаго цвѣта. Если немного спуская внести въ газъ нагрѣтую металлическую палочку, температура которой можетъ быть гораздо ниже видимаго каменія, то газъ разлагается съ сильнымъ взрывомъ, распадаясь при этомъ на хлоръ и водородъ.

Перекись хлора не составляетъ ангидрида какой-либо опредѣленной кислоты, но при смѣшиваніи съ ѣдкимъ натромъ даетъ хлорноватокислый натръ и соль новой кислоты. Процессъ протекаетъ по формулѣ



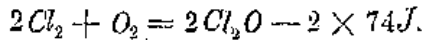
Соль $NaClO_2$ называется *хлористокислымъ натріемъ*, а кислота— *хлористой кислотой*. Она мало извѣстна и ея соли, большей частью весьма непрочныя, еще не нашли никакого примѣненія.

Какое положеніе занимаютъ соли хлористой кислоты въ ряду превращеній и устойчивости кислородныхъ соединеній хлора, это еще неизслѣдовано. Повидимому, оно довольно высоко.

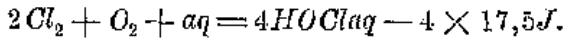
Термохимическія отношенія у кислородныхъ соединеній хлора. Какъ можно предполагать на основаніи взрывчатыхъ свойствъ большинства веществъ этой группы, соединенія заключаютъ вообще значительно большіе энергіи, чѣмъ ихъ элементы, а потому превращаются въ нихъ съ выдѣленіемъ тепла. Хотя обнаруживающіеся при этомъ различія *полной* энергіи не одинаковы съ различіями *свободной* энергіи (стр. 204), однако, они настолько соотноствуются по знаку и

порядку величинъ, что, за недостаткомъ болѣе точнаго знанія послѣднихъ, первыя могутъ быть положены въ основу нашихъ разсужденій.

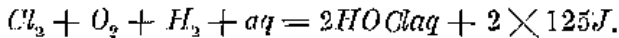
Окись хлора распадается на свои элементы съ выдѣленіемъ тепла; слѣдовательно, при образованіи изъ элементовъ она должна была бы поглощать тепло. Уравненіе таково:



Въ водѣ газъ растворяется съ выдѣленіемъ тепла въ 39J; для образованія растворенной хлорноватистой кислоты изъ воды, хлора и кислорода потребовалось бы 35J. Такъ какъ изъ Cl_2O получается $2HClO$, то на $HClO$ приходится—17,5J, и мы имѣемъ уравненіе:

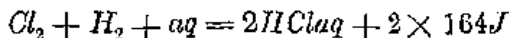


Напротивъ, чтобы вычислить теплоту образованія хлорноватистой кислоты изъ хлора, кислорода и *водорода*, для этого пужно еще включить теплоту образованія воды. Если къ послѣднему уравненію прибавить $2H_2 + O_2 = 2H_2O + 2 \times 286J$, то послѣ дѣленія на два выходитъ:



Здѣсь, слѣдовательно, происходитъ значительное выдѣленіе тепла. Поэтому хлорноватистая кислота никогда не распадается на хлоръ, кислородъ и водородъ, но только на хлоръ, кислородъ и воду.

Если изъ уравненія теплоты образованія соляной кислоты



вычесть уравненіе теплоты образованія хлорноватистой кислоты, то слѣдуетъ

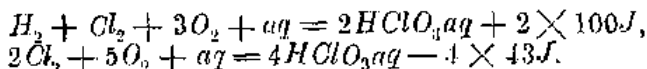


Это значитъ: когда хлорноватистая кислота распадается на соляную кислоту и кислородъ, то развивается 39J. Такимъ образомъ, когда хлорноватистая кислота дѣйствуетъ, какъ окислитель, то происходящее при этомъ выдѣленіе тепла на каждый соединительный вѣсъ кислорода на 39J больше, чѣмъ если бы окисленіе совершалось свободнымъ кислородомъ. Это убѣдительно доказываетъ, что хлорноватистая кислота (даже не считая общей скорости реакціи) представляетъ болѣе сильное окислительное средство, чѣмъ свободный кислородъ, и что она можетъ окислять вещества, которыя не могутъ окисляться кислородомъ.

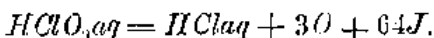
Здѣсь представляется также случай вернуться къ указанному на стр. 204 пункту. Такъ какъ переходъ хлорноватистой кислоты въ кислородъ и соляную кислоту совершается съ замѣтнымъ паденіемъ свободной энергіи, то ею можно воспользоваться для полученія окисей, которыя могли бы происходить изъ кислорода лишь насчетъ свободной энергіи, т.-е. непосредственно изъ него не образуются. Такъ какъ поглощеніе кислорода изъ хлорноватистой кислоты данными веществами необходимымъ образомъ происходитъ одновременно съ ея разложеніемъ, то здѣсь имѣется случай, который на стр. 200 обозна-

чень, какъ условіе использования свободной энергии процесса для осуществления другого процесса. Такъ, напримеръ, хлорноватистой кислотой легко окислить слабую соляную кислоту въ хлоръ и воду (стр. 203), что невозможно съ помощью свободного кислорода, такъ какъ изъ хлора и воды обратно образуется свободный кислородъ (стр. 166).

Теплота образования *хлорноватой кислоты* опредѣляется слѣдующими уравненіемъ:

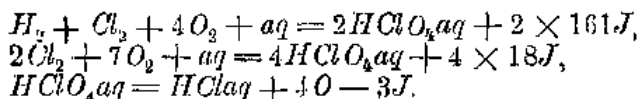


Отсюда понятно выдѣленіе тепла при окисленіи хлорноватой кислотой:



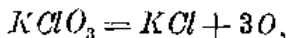
Такимъ образомъ, на каждый соединительный вѣсъ кислорода приходится 21J; число значительно меньше, чѣмъ при хлорноватистой кислотѣ, соответственно меньшей окислительной способности хлорноватой кислоты.

Для *хлорной кислоты* оказываются соотвѣтствующія уравненія:



Во всѣхъ трехъ уравненіяхъ выражается большая прочность хлорной кислоты и ея незначительная окислительная способность.

* **Соединительный вѣсъ хлора.** Чтобы опредѣлить соединительный вѣсъ хлора съ достаточной точностью, понадобился довольно длинный обходный путь. Сначала былъ разложенъ накаливаніемъ хлорноватокислый калий на хлористый калий и кислородъ. Если вычислить по формулѣ



сколько хлористаго калия приходится на $3 \times 16 = 48$ вѣсовыхъ частей кислорода, то полученное число представляетъ соединительный вѣсъ хлористаго калия, отнесенный къ кислороду, равному 16. Такъ какъ теперь каждый граммъ хлорноватокислаго калия при накаливаніи даетъ остатокъ 0,6085 гр., слѣдовательно, терять 0,3915 гр. кислорода, то пропорція

$$KCl : 48 = 0,6085 : 0,3915$$

даетъ для соединительнаго вѣса хлористаго калия $KCl = 74,59$.

Далѣе было опредѣлено, сколько хлористаго серебра можетъ получиться изъ даннаго количества хлористаго калия. Такъ какъ въ обѣихъ соляхъ содержится по одному соединительному вѣсу хлора, то отношеніе вѣсовъ, въ которомъ одно образуется изъ другого, равняется отношенію ихъ соединительныхъ вѣсовъ. Оказалось, что на каждый граммъ хлористаго калия получалось 1,9224 гр. хлористаго серебра. Отсюда вытекаетъ пропорція

$$AgCl : 74,59 = 1,9224 : 1,$$

и, слѣдовательно, $AgCl = 143,39$.

Наконецъ, взвѣшенное количество серебра было превращено въ хлористое серебро. При этомъ каждый граммъ серебра давалъ 1,3284 хлористаго серебра, слѣдовательно, поглошалъ 0,3248 хлора. Если съ помощью этого отношенія вычислить, сколько содержится хлора въ одномъ соединительномъ вѣсѣ хлористаго серебра, то соединительный вѣсѣ хлора, въ концѣ-концовъ, изъ пропорціи

$$Cl : 143,39 = 0,3284 : 1,3284$$

оказывается равнымъ 35,45. Затѣмъ изъ этихъ опредѣленій можно узнать соединительный вѣсѣ серебра и калия. Если изъ соединительнаго вѣса хлористаго серебра, найденнаго равнымъ 143,39, отнять соединительный вѣсѣ хлора, то слѣдуетъ $Ag = 107,94$. Такой же точно расчетъ для калия даетъ: $K = KCl - Cl = 74,59 - 35,45 = 39,14$.

На вопросъ, почему пройденъ такой обходный путь, приходится отвѣтить такъ: простые кислородныя соединенія хлора, благодаря ихъ способности разлагаться, не удается приготовить въ достаточно чистомъ видѣ и достаточно точно анализировать. Вышеописанныя превращенія, напротивъ, могутъ быть произведены съ величайшею точностью, и это составляетъ главное основаніе для того, чтобы предпочесть косвенный путь прямому.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

Бромъ, іодъ и фторъ.

А. Б р о м ъ.

Общая свѣдѣнія. Бромъ представляетъ собой элементъ во всѣхъ своихъ отношеніяхъ близко примыкающій къ хлору. Онъ былъ открытъ въ 1826 году Валаромъ и съ тѣхъ поръ оказалось, что хотя бромъ—очень распространенный элементъ, однако встрѣчается въ значительно меньшемъ количествѣ, чѣмъ хлоръ. Соединенія брома въ незначительныхъ количествахъ находятся въ морской водѣ и поэтому заключаются во всѣхъ остаткахъ какъ искусственныхъ, такъ и естественныхъ, получающихся при испареніи этой воды. Изъ такихъ остатковъ, находящихся въ Германіи, именно около Стассефурта, бромъ добывается и поступаетъ въ продажу.

Бромъ представляетъ собой темно-красную жидкость, прозрачную лишь въ тонкихъ слояхъ; эта жидкость имѣетъ плотность 3,1, кипитъ уже при 60° и даже при комнатной температурѣ обладаетъ значительной упругостью пара. Поэтому бромъ сильно испаряется уже при обыкновенныхъ условіяхъ, и такъ какъ его пары имѣютъ весьма непріятный запахъ и производятъ въ сильной степени разъѣдающее дѣйствіе на слизистыя оболочки, то при работахъ съ бромомъ нужно соблюдать предосторожности. При—7°—8° бромъ застываетъ въ кристаллическую массу темнаго цвѣта.

Парт. брома очень тяжелъ. Если на днѣ пустого сосуда большаго размѣровъ разбить шарикъ съ бромомъ или внести пипеткой на дно его каплю брома, то замѣтно, какъ образующійся оранжево-красный паръ располагается внизу и медленно перекачивается при покачиваніи стеклянки. Только при продолжительномъ спокойномъ стояніи пары брома постепенно поднимаются въ верхнія части стеклянки, по общему закону диффузіи газовъ, согласно которому спокойное состояніе наступаетъ только тогда, когда парціальное давленіе каждаго наличнаго газа или пара сдѣлается одинаковымъ во всемъ пространствѣ (стр. 91).

* Если повторить тотъ же самый опытъ, наполнивши стеклянку водородомъ, то диффузія происходитъ гораздо скорѣе, и когда одновременно поставлены два параллельныхъ опыта съ воздухомъ и водородомъ, то уже черезъ 5—10 минутъ можно замѣтить большую разницу въ поднятіи брома. Это кажется страннымъ, потому что различіе въ плотности по отношенію къ водороду гораздо больше, чѣмъ по отношенію къ воздуху, а потому увеличивается и работа, которую приходится производить противъ силы тяжести. Если, несмотря на это, пары брома и водородъ смѣшиваются быстрѣе, то это зависитъ отъ большей скорости диффузіи въ водородѣ, потому что въ этомъ случаѣ взаимное треніе газовъ гораздо меньше. Скорость диффузіи слѣдуетъ до известной степени (но, конечно, не строго) тому же самому закону, что и скорость истеченія (стр. 94), и у водорода она приблизительно въ четыре раза больше, чѣмъ у воздуха.

Опредѣленія плотности парей брома показали, что его нормальный вѣсъ равняется 160, слѣдовательно, въ пять разъ больше кислорода. Поэтому паръ брома въ 5,5 разъ тяжелѣе воздуха. Такъ какъ соединительный вѣсъ брома вдвое меньше (точно 79,96), то и паръ брома составленъ по формулѣ Br_2 . При очень высокихъ температурахъ нормальный вѣсъ нѣсколько уменьшается. Такъ какъ и у іода оказываются подобныя же отношенія, которыя придется изслѣдовать подробнѣе, то при іодѣ же будетъ сдѣлано разъясненіе этого явленія.

Бромъ растворяется въ водѣ и даетъ жидкость, окрашенную въ желтый и до краснаго цвѣта, сохраняющую запахъ брома, и въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ требуется лишь немного вещества, ее можно примѣнять вмѣсто брома. Насыщенный растворъ содержитъ при комнатной температурѣ около 3% брома. Если въ водѣ имѣются въ растворѣ солеобразныя соединенія брома, то въ растворѣ переходитъ гораздо больше брома, такъ какъ образуются непрочныя соединенія брома, которыя въ большинствѣ случаевъ относятся, какъ свободный бромъ; и эти отношенія будутъ рассмотрѣны подробнѣе при іодѣ.

При охлажденіи воднаго раствора брома (бромной воды) выдѣляется въ твердомъ видѣ гидратъ, совершенно сходный съ гидратомъ хлора (стр. 167).

Бромистый водородъ. Бромъ даетъ соединеніе съ водородомъ HBr , весьма сходное съ хлористымъ водородомъ. Только реакція между обоими элементами далеко не такъ энергична, какъ у хлора. Если смѣшать пары брома съ водородомъ, то моментальная реакція не происходитъ ни при пропусканіи электрической искры, ни при освѣщеніи сол-

нечнымъ смѣтомъ, и только часть газомъ переходитъ въ соединеніе. Процессъ можно ускорить, если пользоваться каталитическими дѣйствующими веществами. Таковыми оказались именно платина и другіе сходные металлы; если соответствующую смѣсь водорода и брома пропускать черезъ слабо накаленную трубку, наполненную тонко раздробленной платиной, то выходящіе газы содержатъ много бромистаго водорода, и при удачномъ регулировании реакція происходитъ сполна.

Легче и удобнѣе бромистый водородъ получается одновременнымъ дѣйствіемъ брома и фосфора на воду. Происходящій при этомъ химическій процессъ вполне можетъ быть разъясненъ лишь при фосфорѣ; здѣсь же достаточно указать, что происходитъ раздѣленіе элементовъ воды. Кислородъ соединяется съ фосфоромъ, а водородъ съ бромомъ. Самъ по себѣ бромъ не способенъ разлагать воду, потому что это связано было бы съ увеличеніемъ свободной энергіи (стр. 204). Но если съ этимъ процессомъ соединить другой, при которомъ наступаетъ значительное уменьшеніе свободной энергіи, такъ чтобы общій балансъ процесса направлялся въ сторону уменьшенія ея, то процессъ становится возможнымъ. Вспомогательнымъ процессомъ въ этомъ случаѣ является соединеніе кислорода съ фосфоромъ, относительно котораго мы дѣйствительно знаемъ, что при немъ выделяются значительныя количества энергіи (стр. 63).

Опытъ производится такимъ образомъ: въ небольшую колбу вносятъ краснаго фосфора вмѣстѣ съ небольшимъ количествомъ воды и въ пробку ея вставляютъ кипельную воронку съ бромомъ и газостводную трубку (рис. 73).

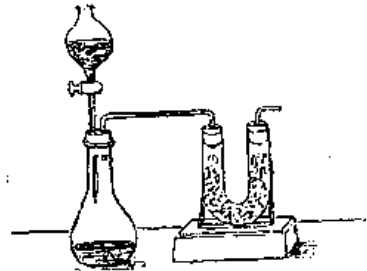


Рис. 73.

Затѣмъ присоединяютъ еще U-образную трубку, наполненную краснымъ фосфоромъ, смоченнымъ водой и распределеннымъ на кусочкахъ стекла. Это дѣлается для того, чтобы превращала выходящіе изъ колбы пары брома также въ бромистый водородъ. Если осторожно спускать бромъ по каплямъ, то въ колбѣ происходитъ энергичная реакція, сопровождающаяся появленіемъ пламени, а изъ U-образной трубки выделяется безцвѣтный газъ, образующій на воздухѣ густой туманъ и чрезвычайно легко поглощаемый водой и, слѣдовательно, въ высшей степени похожій на хлористый водородъ.

Бромистый водородъ неудобно собирать надъ ртутью, потому что онъ разлагается этимъ металломъ, причемъ образуется бромистая ртуть и водородъ; впрочемъ, реакція совершается не быстро. Благодаря значительной плотности газа, его можно собирать подобно хлору. Признакомъ наполненія сосуда здѣсь служитъ появленіе густого тумана изъ отверстія сосуда.

Нормальный вѣсъ бромистоводороднаго газа—81, соответственно формулѣ HBr . Газъ показываетъ значительныя отклоненія отъ простыхъ законовъ.

Давленіемъ и низкой температурой бромистый водородъ можно превратить въ жидкость, которая кипитъ при -73° и, подобно хлористому водороду, въ жидкомъ состояніи имѣетъ лишь относительно малую способность къ реакціямъ.

Растворъ бромистаго водорода. Если къ аппарату, въ которомъ происходитъ выдѣленіе газа (рис. 73), присоедиить стеклянку для растворенія газа, описанную на стр. 178, то можно приготовить водный растворъ бромистаго водорода. Насыщенный при 0° растворъ содержитъ 80% бромистаго водорода; онъ обладаетъ сильно кислой реакціей, дымитъ на воздухѣ и имѣетъ плотность 1,5. Более слабые растворы дымятъ меньше и растворъ въ 48% оказывается въ такомъ же самомъ состояніи, что и 20% растворъ хлористаго водорода: онъ перегоняется безъ измѣненія своего состава. Описанныя свойства отношенія (стр. 180) повторяются почти аналогично у бромистаго водорода, такъ что нѣтъ надобности описывать ихъ еще разъ.

Характерныя реакціи кислотъ выражаются у бромистаго водорода въ той же самой формѣ, что и у хлористаго водорода, такъ что эквивалентные растворы той или другой кислоты относятся почти совершенно одинаково не только съ качественной стороны, но и съ количественной. Поэтому бромистый водородъ принадлежитъ къ числу самыхъ сильныхъ кислотъ и уже въ не очень разведенныхъ растворахъ въ значительной степени диссоциированы на свои іоны.

Бромистый водородъ дѣйствуетъ на металлы такимъ же образомъ, какъ и хлористый водородъ: выдѣляется водородъ и образуются бромистые металлы, тождественные съ тѣми соединеніями, которыя получаютъ при дѣйствіи гидратовъ окисей тѣхъ же самыхъ металловъ на бромистый водородъ (съ одновременнымъ образованіемъ воды), а также и съ соединеніями, которыя получаютъ при непосредственномъ дѣйствіи брома на тѣ же самые металлы.

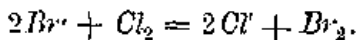
Последнее дѣйствіе вообще не такъ энергично, какъ у хлора, тѣмъ не менѣе различіе не очень велико. Наглядно можно показать это дѣйствіе, если въ пробирку съ жидкимъ бромомъ внести немного металлическаго олова, въ видѣ тонкаго листа (станіоль), которое служитъ для обертки шоколада и подобныхъ веществъ. Оба элемента тотчасъ же соединяются, что сопровождается появленіемъ темно-краснаго пламени и выдѣленіемъ густыхъ паровъ; вследствие ядовитости паровъ, опытъ слѣдуетъ производить въ хорошо дѣйствующей тягѣ.

Водные растворы бромистоводородной кислоты и большинства бромистыхъ металловъ заключаютъ въ себѣ бромъ въ состояніи іона. Въ такомъ видѣ онъ обнаруживаетъ общія свойства іоновъ — электролитическую проводимость; числовыя значенія ея также очень близко совпадаютъ въ большинствѣ случаевъ съ значеніями эквивалентныхъ хлористыхъ металловъ. Равнымъ образомъ она даетъ реакцію съ растворами серебра, и осадокъ бромистаго серебра, который вызывается серебряными солями, во всѣхъ растворахъ, содержащихъ іонъ бромъ, по внѣшнему виду совершенно походитъ на хлористое серебро, только окраска слегка въ желтоватый цвѣтъ и еще менѣе растворимъ, чѣмъ

хлористое серебро. При серебрѣ будутъ указаны реакціи, съ помощью которыхъ можно отличать два указанныхъ соединенія серебра.

Если въ растворы, содержащіе іонъ-бромъ, вводить хлоръ, то происходитъ обменъ состояній: хлоръ переходитъ въ іонъ-хлоръ и бромный іонъ — въ бромъ. Поэтому всё такого рода растворы окрашиваются въ желтый цвѣтъ отъ прибавленія хлорной воды, и такъ какъ это окрашивание хорошо замѣтно уже при очень незначительной концентраціи брома, то оно служитъ характернымъ признакомъ или реактивомъ на іонъ-бромъ. Такъ какъ хлорный іонъ, естественно, не можетъ вообще реагировать съ хлоромъ, то этотъ реактивъ одновременно служитъ для отличія бромнаго іона отъ хлорнаго и для открытія одного въ присутствіи другого.

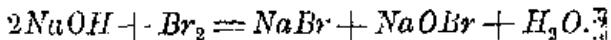
Если воспользоваться для обозначенія іоновъ штрихомъ, какъ указано на стр. 196, то рассматриваемую реакцію можно написать такимъ образомъ:



Конятно, что въ растворѣ не можетъ быть іона-брома, если нѣтъ палицо эквивалентнаго количества какого-либо катиона; но послѣдній не играетъ никакой роли въ процессѣ, и онъ протекаетъ одинаково, каковъ бы ни былъ катионъ.

Этой реакціей пользуются для полученія брома изъ жидкостей, въ которыхъ бромистыя соединенія встрѣчаются въ природѣ, въ особенности изъ маточныхъ растворовъ отъ переработки стассфургскихъ калийныхъ солей (стр. 51). Всѣ такіе соляные растворы содержатъ бромъ въ формѣ іона, и если въ нихъ пропускать хлоръ и дистиллировать жидкость, то легко летучій бромъ переходитъ съ парами воды. Хлоръ, который служитъ для этой цѣли, въ свою очередь можетъ приготовляться въ самой жидкости, если, напримѣръ, обработать ее хлорной известью и прибавить соляной кислоты. Нужно только, предварительно опредѣляя содержаніе брома въ маточныхъ растворахъ, вводить лучше нѣсколько меньше хлора, чѣмъ слишкомъ много, чтобы выдѣляемый бромъ не загрязнялся избыткомъ хлора.

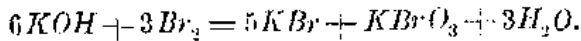
Кислородныя кислоты брома. Бромъ легко поглощается растворомъ ѣдкаго натра, причемъ жидкость остается окрашенной въ свѣтло-желтый цвѣтъ. Въ такомъ случаѣ она заключаетъ въ себѣ на ряду съ бромистымъ натромъ *бромноватистокислый натръ*. Реакція вполне тождественна съ соответствующей реакціей хлора, потому что она совершается по формулѣ:



Получающійся растворъ находитъ примененіе въ лабораторіи и называется просто бромноватистой щелочью. Кислородъ этой щелочи дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ, подобно раствору хлорноватистокислаго натра. Возможно приготовить соответствующую бромноватистую кислоту *HBrO* въ слабомъ растворѣ; она очень походитъ на хлорноватистую кислоту.

При продолжительномъ стоіаніи, именно когда прибавленъ избытокъ брома, растворъ бромноватистой щелочи измѣняется, и получается бром-

новатокислый натръ. И здѣсь также лучше пользоваться растворомъ гидрата окиси калия. Если къ такому раствору прибавлять, безъ охлаждения, бромъ, пока его окраска не остается постоянной, то скоро выдѣляется кристаллическій осадокъ соответствующей калийной соли. Реакція, если не принимать въ расчетъ промежуточной стадіи бромноватистой щелочи, будетъ выражаться уравненіемъ:



Изъ соли можно добыть бромноватую кислоту HBrO_3 такимъ же образомъ, какъ и хлорноватую кислоту изъ хлорноватокислѣй соли, въ водномъ растворѣ. Она очень сходна съ хлорноватой кислотой, только еще легче можетъ разлагаться. Въ безводномъ состояніи она неизвестна.

Бромная кислота еще не получена. Равнымъ образомъ неизвестно никакихъ кислородныхъ соединеній брома, которыя соответствовали бы окиси и двуокиси хлора. Вообще кислородныя соединенія брома легче разлагаются, нежели соответствующія соединенія хлора.

Соединительный вѣсъ брома былъ опредѣленъ такимъ же путемъ, какъ и для хлора; онъ равняется $\text{Br} = 79,97$, слѣдовательно, почти какъ разъ 80. Впрочемъ, отклоненіе отъ цѣлаго числа не составляетъ погрѣшности опыта, но доказано съ достовѣрностью.

В. І о д ъ.

Общая свѣдѣнія. Къ хлору и бромъ примыкаетъ третій подобный элементъ — іодъ. Его соединительный вѣсъ оказывается самымъ высокимъ — 126,86; но своимъ свойствомъ іодъ удаляется отъ брома болышій частью въ томъ же самомъ направленіи, какъ и бромъ отъ хлора.

Іодъ при обыкновенной температурѣ представляетъ собой твердое кристаллическое вещество темно-фіолетоваго цвѣта, имѣетъ плотность 5 и слегка металлическій блескъ. При 114° онъ плавится, превращаясь въ темно-бурюю жидкость. Уже при обыкновенной температурѣ онъ даетъ немного паровъ, легко замѣчаемыхъ по своей красно-фіолетовой окраскѣ въ большихъ сосудахъ, въ которыхъ лежитъ немного іода, между тѣмъ точка кипѣнія іода лежитъ лишь при 184° .

Въ парообразномъ состояніи іодъ представляетъ красивую фіолетовую окраску. Для того, чтобы наблюдать эту окраску и вмѣстѣ съ тѣмъ значительную плотность паровъ іода, сильно нагрѣваютъ болыную круглодонную колбу, энергично вращая ее на болыномъ пламени, и затѣмъ бросаютъ въ горячій сосудъ нѣсколько кристалловъ іода. Они тотчасъ же превращаются въ темно-фіолетовый паръ, который располагается внизу и при поворачиваніи сосуда, оказывается, въ сильной степени подчиняется дѣйствию силы тяжести.

Плотность паровъ іода очень велика, приблизительно въ девять разъ болыше воздуха. Нормальный вѣсъ — 254; паръ имѣетъ, слѣдовательно, формулу I_2 . Вскорѣ будетъ указано его отношеніе при высокой температурѣ.

Въ водѣ іодъ растворяется мало, хотя въ болѣе толстыхъ слояхъ достаточно ясно можно замѣтить бурое окрашиваніе, которое онъ даетъ въ водномъ растворѣ. Если въ водѣ имѣются соеобразныя іодистыя соединенія, то растворяется гораздо большее количество іода, при чемъ получается бурое окрашиваніе. Это зависитъ, какъ сейчасъ будетъ разъяснено, отъ образования іона J_3^- .

Въ другихъ жидкостяхъ іодъ большей частью растворяется въ болѣе значительномъ количествѣ. Въ винномъ спиртѣ онъ растворяется съ такой же бурой окраской, какъ и въ водныхъ растворахъ іодистыхъ солей. Растворъ находитъ примѣненіе въ медицинахъ и называется іодной тинктурой. Другіе растворители, какъ сѣрнистый углеродъ и хлороформъ, поглощаютъ іодъ, давая красивое фіолетовое окрашиваніе, похожее на цвѣтъ паровъ іода. На чемъ основывается это различіе цвѣта, еще не установлено, хотя, по видимому, въ бурыхъ растворахъ образуются соединенія іода съ растворителемъ, которыя очень легко могутъ разлагаться.

Если забалтывать растворъ іода въ водѣ съ небольшимъ количествомъ сѣрнистаго углерода ¹⁾, то окраска іода въ водномъ растворѣ исчезаетъ и сѣрнистый углеродъ окрашивается въ красно-фіолетовый цвѣтъ. Слѣдовательно, іодъ удаляется изъ воды и растворяется въ сѣрнистомъ углеродѣ. Это составляетъ примѣръ общаго явленія, подчиняющагося опредѣленнымъ законамъ.

Законъ распредѣленія. Пусть имѣются двѣ жидкости: *A* и *B*, не смѣшивающіяся (или, вѣрнѣе, смѣшивающіяся лишь немного) одна съ другой; прибавляемъ къ нимъ вещество, растворяющееся и въ той, и другой, тогда оно растворяется вообще въ обѣихъ жидкостяхъ и устанавливается состояніе равновѣсія. Это равновѣсіе опредѣляется закономъ, по которому *вещество распределяется между двумя растворителями такимъ образомъ, что его концентрація въ обѣихъ жидкостяхъ представляетъ постоянное отношеніе.*

Это отношеніе не зависитъ отъ количествъ обонхъ растворителей, отъ абсолютной концентраціи, но крайней мѣрѣ, въ извѣстныхъ предѣлахъ, а зависитъ только отъ природы трехъ веществъ и отъ температуры.

Іодъ распредѣляется, на примѣръ, между водой и сѣрнистымъ углеродомъ въ отношеніи 1:200. Такимъ образомъ, если смѣшать, взбалтывая, какое-либо количество воды, іода и сѣрнистаго углерода и затѣмъ изслѣдовать оба раствора, то въ каждомъ куб. сант. сѣрнистаго углерода найдемъ въ 200 разъ больше іода, чѣмъ въ одномъ куб. сант. воднаго раствора.

Какъ видно изъ этихъ чиселъ, концентрація въ сѣрнистомъ углеродѣ въ значительной степени превышаетъ концентрацію іода въ водѣ; поэтому, какъ оказывается на опытъ, наибольшая часть іода, когда его водный растворъ забалтывается съ сѣрнистымъ углеродомъ, переходитъ въ послѣдній.

Этотъ законъ имѣетъ значеніе только по отношенію къ іоду, находящемуся въ элементарномъ состояніи, а не къ возможнымъ соеди-

¹⁾ Сѣрнистый углеродъ есть соединеніе сѣры съ углеродомъ, представляющее безвѣдную тяжелую жидкость, не смѣшивающуюся съ водой.

нениямъ іода. Если сѣрнистый углеродъ окрасить въ темно-фіолетовый цвѣтъ іодомъ и затѣмъ избалтывать растворъ съ растворомъ ѣдкаго натра, то фіолетовое окрашиваніе соищасъ же исчезаетъ и іодъ переходитъ въ водный растворъ. Но іода тамъ больше не оказывается, потому что съ ѣдкимъ натромъ онъ образовалъ соли ¹⁾. Если теперь къ раствору прибавить соляной кислоты, благодаря которой снова выдѣляется свободный іодъ, и избалтывать, то сѣрнистый углеродъ сразу опять окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ.

Пары іода. Было уже указано, что пары іода имѣютъ нормальный вѣсъ 254. Это значеніе относится къ температурамъ выше точки кипѣнія и почти до 500°. Если повышать температуру еще дальше, то пары іода расширяются больше, чѣмъ нормальный газъ, и нормальный вѣсъ іода становится поэтому меньше. Отклоненіе постепенно растетъ,

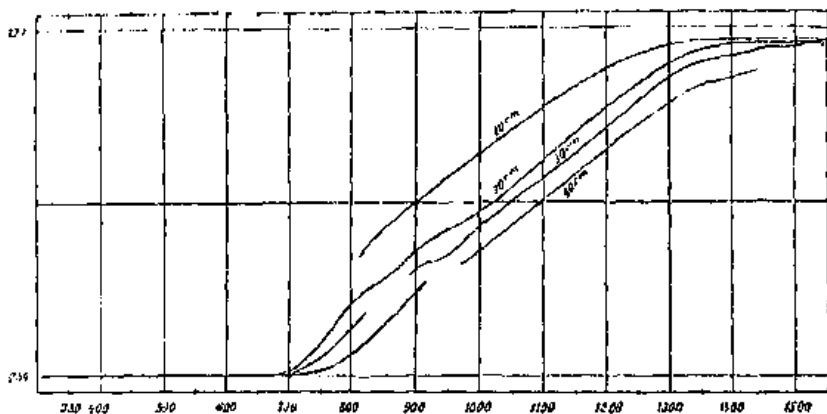


Рис. 74.

по мѣрѣ повышенія температуры. При 1500°, наконецъ, нормальный вѣсъ достигаетъ половинной величины и дальнѣйшее повышеніе температуры не оказываетъ больше никакого вліянія.

Сказанное относится къ тому случаю, когда давленіе равно одной атмосферѣ. Если давленіе меньше, то первое появленіе слишкомъ малыхъ плотностей наблюдается уже при болѣе низкой температурѣ и вдвое меньшее значеніе достигается еще раньше. Но, начиная отсюда (вверхъ), нормальный вѣсъ опять остается постояннымъ.

Рис. 74 представляетъ въ наглядной формѣ эти отношенія; по направленію внизъ нанесены нормальные вѣса, вправо — температуры. Приведенныя числа указываютъ давленія.

Эти факты показываютъ, что при нагреваніи паровъ іода наступаетъ превращеніе пара J_2 въ паръ J , соответствующее уравненію $J_2 = 2J$.

¹⁾ Реакціи при этомъ воишь сходны съ тѣми, которыя даютъ хлоръ и бромъ съ ѣдкимъ натромъ, а потому можно сослаться на прежнее (стр. 201) объясненіе ихъ.

Такого рода распадёніе вещества на болѣе простые называютъ *диссоціаціей*. Изъ того обстоятельства, что распадёніе растётъ съ повыше-ніемъ температуры, можно заключить, что при этомъ потребляется те-плота, согласно неоднократно высказывавшемуся общему принципу про-тиводѣйствія. Далѣе изъ того обстоятельства, что превращеніе J_2 въ $2J$ при постоянномъ объемѣ влекло бы за собой увеличеніе давленія (такъ какъ въѣдъ вторая форма при равномъ давленіи занимала бы удво-енный объемъ, слѣдовательно, при равномъ объемѣ оказываетъ вдвое большее давленіе) можно, на основаніи того же самаго принципа, за-ключить, что, благодаря уменьшенію давленія, ускоряется распадъ, по-тому что онъ противодѣйствуетъ уменьшенію давленія. Изображенныя на рис. 74 данныя опыта находятся въ согласіи съ этимъ заклю-ченіемъ.

Вещество J по отношенію къ J_2 слѣдуетъ признавать за новое ве-щество, имѣющее новыя свойства. Трудность изслѣдованія при высо-кихъ температурахъ до сихъ поръ не позволяла обнаружить количе-ственно существующія здѣсь различія, хотя имѣется указаніе, что можно наблюдать измененіе въ окраскѣ пара.

Іодъ-крахмалъ. Элементарный іодъ въ чистомъ состояніи отли-чается уже самъ по себѣ интенсивной окраской, равнымъ образомъ въ видѣ пара и въ видѣ раствора вещества. Еще меньшія количества мо-жно опредѣлять по цвѣту одного замѣчательнаго соединенія, которое іодъ даетъ съ *крахмаломъ*.

Крахмалъ представляетъ собой вещество органическое, т. е. состоя-щее изъ углерода вмѣстѣ съ водородомъ и кислородомъ, которое, ока-зывается, чрезвычайно широко распространено въ растеніяхъ и нако-пляется именно въ сѣмцахъ или другихъ равнозначущихъ органахъ растеній. Онъ добывается большей частью изъ картофеля или пше-ници и яляется въ видѣ бѣлаго порошка, который нерастворимъ въ холодной водѣ, а въ горячей разбухаетъ въ студенистую массу. Если взять много воды, скажемъ, въ сто разъ больше по вѣсу крахмала, то тогда получается жидкость, которую можно отфильтровать при нагрѣ-ваніи отъ оставшихся нерастворенными клѣточныхъ оболочекъ и ко-торая въ такомъ случаѣ имѣетъ прозрачный видъ и остается жидкой.

Этотъ растворъ крахмала имѣетъ свойство окрашиваться отъ свободного іода въ красивый синій цвѣтъ. Окрашиваніе чрезвы-чайно сильно; получающійся отъ взбалтыванія іода съ водой растворъ, совсѣмъ слабо окрашенный въ буровато-желтый цвѣтъ, становится тем-но-синимъ отъ крахмального раствора, а жидкости, нѣсколько болѣе богатая іодомъ, дадутъ непрозрачный синій цвѣтъ. Соединеніе, образу-ющееся при этомъ, заключаетъ іодъ лишь въ очень слабо связанномъ состояніи; оно реагируетъ почти во всѣхъ отношеніяхъ, какъ свободный іодъ, и поэтому имъ пользуются при многихъ химическихъ реакціяхъ, при которыхъ іодъ выдѣляется или потребляется, въ качествѣ признака первыхъ или послѣднихъ слѣдовъ іода.

Если нагрѣвать растворъ *іодъ-крахмала*, какъ называютъ синее вещество, то онъ обезцвѣчивается нѣсколько ниже точки кипѣнія, и

жидкость обнаруживает лишь слабую буроватую окраску йода. При охлаждении синее окрипчивание появляется опять, какъ признакъ того, что соединеніе снова образуется изъ своихъ составныхъ частей.

* Опыту можно придать весьма наглядную форму, если растворъ, обезцвѣченный нагреваніемъ, въ пробиркѣ, охладить лишь въ нижней ея половинѣ, погружая отчасти пробирку въ холодную воду. Тогда выйдетъ только эта часть и такъ какъ охлажденная жидкость, какъ болѣе плотная, остается внизу, то переходъ оказывается довольно рѣзкимъ. По мѣрѣ того, какъ жидкость охлаждается, синее окрашивание подвигается снизу вверхъ.

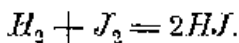
Это цвѣтное явленіе служитъ какъ для открытія йода, такъ и крахмала, и для обѣихъ цѣлей имѣетъ громадное значеніе.

Йодистый водородъ. Йодъ и водородъ соединяются въ іодисто-водородную кислоту, имѣющую формулу, соотвѣтственно своей плотности 128, *HJ* и представляющую при обыкновенной температурѣ безцвѣтный газъ, подобно другимъ галогеноводороднымъ кислотамъ. Сжиженіе іодистаго водорода при атмосферномъ давленіи преноситъ между тѣмъ при -34° .

Соединеніе этихъ двухъ элементовъ оказывается еще болѣе устойчивымъ, чѣмъ бромистый водородъ. Если смѣшать водородъ съ парами йода въ равныхъ объемахъ и нагревать смѣсь, то соединится въ іодистый водородъ лишь часть элементовъ, другая же часть остается не связанной. Это отношеніе не измѣняется даже отъ прибавленія губчатой платины; только конечное состояніе достигается гораздо скорѣе; оно нѣсколько измѣняется съ температурой; при 52° соединяется 76% смѣси.

Наоборотъ, готовый іодистый водородъ отчасти распадается при нагреваніи на йодъ и водородъ и притомъ, въ концѣ-концовъ, устанавливается въ точности тотъ же самый составъ, какъ и въ первомъ случаѣ. Присутствіе губчатой платины способствуетъ въ этомъ случаѣ разложенію, какъ и въ первомъ случаѣ, оно ускоряло соединеніе, согласно общему закону каталитическихъ ускореній.

По формулѣ



изъ двухъ объемовъ смѣшанныхъ газовъ образуется два объема соединенія; процессъ совершается, слѣдовательно, безъ измѣненія объема. Теперь, мы раньше (стр. 226) видѣли, что уменьшеніе давленія способствуетъ процессу, который могъ бы обуславливать при постоянномъ объемѣ увеличеніе давленія. Если попытаться примѣнить здѣсь это правило, то является затрудненіе, заключающееся въ томъ, что ни одинъ изъ двухъ возможныхъ процессовъ, образованіе или разложеніе, іодистаго водорода не могъ бы производить увеличеніе давленія. Заключение, которое слѣдуетъ вывести отсюда, такое, что въ этомъ случаѣ измѣненіе давленія не оказываетъ никакого вліянія на химическое равновѣсіе. Опытъ подтверждаетъ заключеніе.

Этотъ случай можно обобщить и установить правило: *если извѣстныя состоянія не измѣнятся подъ вліяніемъ данныхъ процессовъ, то измѣненіе этихъ состояній, обратно, не обуславливаетъ также этихъ*

процессовъ. Какъ ни просто кажется это правило, но иногда съ помощью его можно вывести поразительныя заключенія.

Кромѣ нагреванія йода и водорода въ присутствіи платины, іодистый водородъ можно готовить также, подобно бромистому водороду, съ помощью фосфора и воды. Въ этомъ случаѣ реакція протекаетъ гораздо менѣе бурно; осторожно можно смѣшать красный фосфоръ, воду и іодъ въ отношеніи 1:4:15 въ указанной послѣдовательности, причемъ замѣтной реакціи не происходитъ; затѣмъ при подогреваніи выделяется іодистый водородъ, который можно собирать вытѣсненіемъ воздуха. Такъ какъ газъ болѣе чѣмъ въ 4 раза плотнѣе воздуха, то это удается безъ затрудненія.

Въ виду того, что іодистый водородъ такъ легко разлагается, на него дѣйствуютъ почти всѣ вещества, связывающія водородъ. Если тяжелый газъ вливать въ цилиндръ съ хлоромъ, то онъ наполняется, съ появленіемъ пламени, фіолетовыми парами йода, причемъ одновременно образуется хлористый водородъ. Въ смѣси съ кислородомъ или воздухомъ его можно заметить, причемъ іодистый водородъ сгораетъ съ выдѣленіемъ йода и образованіемъ воды. Подобнымъ же образомъ іодистый водородъ дѣйствуетъ на очень многія другія вещества, такъ что его можно применить во многихъ случаяхъ, гдѣ дѣло идетъ о присоединеніи водорода къ другимъ веществамъ. Съ успѣхомъ можно пользоваться имъ также для удаленія кислорода изъ соединеній (кислородъ соединяется съ водородомъ іодистаго водорода въ воду). При этомъ полезно прибавить къ смѣси фосфора для того, чтобы онъ могъ давать съ выделяющимися іодомъ и водой опять іодистый водородъ.

Іодистый водородъ и вода. Уже изъ того обстоятельства, что іодистый водородъ сильно дымитъ на воздухѣ, можно заключить, что онъ относится къ водѣ совершенно такъ же, какъ и двѣ другія галогеноводородныя кислоты. Въ самомъ дѣлѣ, онъ весьма обильно растворяется въ водѣ; растворъ, насыщенный при 0°, имѣетъ плотность почти 2 и содержитъ около 96% іодистаго водорода. „Постоянный“ растворъ (стр. 180) содержитъ 57% іодистаго водорода и кипитъ при 126°.

Водный растворъ іодистаго водорода точно такъ же обнаруживаетъ общія кислотныя свойства, какъ и двѣ другія галогеноводородныя кислоты; онъ въ такой же степени расщепляется на іоны и, вслѣдствіе этого, какъ кислота, дѣйствуетъ не слабѣе, чѣмъ каждая изъ двухъ другихъ кислотъ. Сила кислоты, т. е. ея кислотный характеръ, вообще не зависитъ отъ прочности самого соединенія, но лишь отъ степени образованія іоновъ. Вслѣдствіе меньшей летучести водной іодистоводородной кислоты сравнительно съ двумя другими кислотами, она можетъ разлагать ихъ соли, и если выпаривать хлористый натръ съ іодистоводородной кислотой, то остается іодистый натръ, по формулѣ: $NaCl + HI = NaI + HCl$. Реакцію можно толковать въ смыслѣ, указанномъ на стр. 202, т. е., что изъ числа возможныхъ соединеній выделяется наиболѣе легчее, въ данномъ случаѣ хлористый водородъ, и является возможность дальнѣйшаго теченія реакціи.

Если водный растворъ іодистаго водорода оставить стоять на воздухѣ, то онъ очень скоро окрашивается въ бурый цвѣтъ; съ те-

ченієм времени іодистый водородъ исчезаетъ и выдѣляется твердый іодъ въ видѣ красивыхъ кристалловъ. Это совершается по формулѣ: $4HI + O_2 = 2H_2O + 2I_2$, т.-е. іодистый водородъ окисляется кислородомъ воздуха и переходитъ въ воду и іодъ. Освобожденный іодъ вначалѣ остается раствореннымъ въ жидкости, но по мѣрѣ того, какъ исчезаетъ іодистый водородъ, уменьшается также растворяющая способность жидкости, и іодъ выдѣляется въ твердомъ видѣ.

Можно поставить вопросъ: почему іодъ растворяется въ слабой іодистоводородной кислотѣ, между тѣмъ какъ почти нерастворимъ въ чистой водѣ? Другія кислоты, напримѣръ, слабая хлористоводородная, растворяютъ его также не болѣе, чѣмъ вода.

Отвѣтъ такой, что іодъ можетъ соединяться съ іоднымъ іономъ іодистоводородной кислоты въ іонъ I_3 , который имѣетъ бурый цвѣтъ. Соединеніе идетъ не до конца; примѣрно, половина іоднаго іона остается несвязанной. Поэтому въ слабомъ растворѣ іодистоводородной кислоты растворяется приблизительно столько же свободного іона, сколько въ немъ уже содержится іода въ видѣ іоднаго іона. Между тѣмъ въ болѣе концентрированныхъ растворахъ растворимость іода значительно возрастаетъ.

На основаніи сказаннаго слѣдуетъ, что іодъ одинаково можетъ растворяться въ растворахъ всѣхъ іодистыхъ металловъ, которые способны образовать іонъ-іодъ; это доказываетъ эмпирическое наблюденіе.

Только-что представленные разсужденія можно обобщить. Если растворимость вещества въ слабыхъ растворахъ повышается отъ прибавленія какого-либо другого вещества, то это можно свести къ тому, что растворимое вещество, соотвѣтственно возрастанію растворимости, при этомъ превращается въ новое соединеніе. Тогда въ растворъ переходитъ столько, что несвязанная часть вещества составляетъ приблизительно такую же величину, какую она составляла бы въ чистомъ растворителѣ; избытокъ находится въ связанномъ состояніи.

Сказанное относится только къ слабымъ растворамъ; это обусловливается тѣмъ, что болѣе значительныя прибавленія измѣняютъ свойства растворителя и, благодаря этому, вліяютъ на растворимость. Примѣръ имѣется какъ разъ у іода, который концентрированной іодистоводородной кислотой, а также концентрированными растворами іодистыхъ металловъ растворяется гораздо больше, чѣмъ это должно было бы имѣть мѣсто въ силу одной указанной причины.

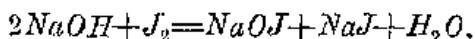
Такимъ образомъ, нужно признать, что въ бурныхъ растворахъ іода въ іодистыхъ металлахъ находится только очень небольшая часть іода въ свободномъ состояніи, именно не болѣе того, сколько растворяется въ водѣ (стр. 225). Тѣмъ не менѣе растворы болѣею частью относятся такъ, какъ будто бы весь поглощенный іодъ былъ свободенъ. Это зависитъ отъ того, что по мѣрѣ удаленія свободного іода въ силу какого-либо процесса, онъ образуется, благодаря расщепленію іона I_3 на $I + I_2$. Послѣдній процессъ идетъ такъ быстро, что ни на одинъ моментъ не наступаетъ полного недостатка свободного іода, пока еще имѣется налицо сколько-нибудь іона I_3 .

Но что, действительно, іодъ связать, а не свободенъ, мы убѣждаемся, если растворъ іода въ сѣрнистомъ углеродѣ избалтывать съ большимъ количествомъ раствора іодноводородной кислоты или іодистаго калия. Хотя чистой водой изъ этого раствора нельзя извлечь замѣтнаго количества іода (стр. 225), однако, въ этомъ случаѣ фіолетовая окраска сѣрнистаго углерода въ большей части исчезаетъ и іодъ переходитъ въ водный растворъ, окрашивая его въ бурый цвѣтъ.

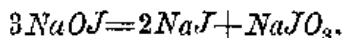
Кислородныя соединенія іода. При раствореніи іода въ растворѣ ѣдкого натра сначала образуется іодноватокислый натръ по той же самой схемѣ, какъ и у другихъ галлоидовъ. Между тѣмъ соединеніе крайне непрочное и въ нѣсколько минутъ подвергается дальнѣйшему превращенію, причѣмъ образуется іодноватокислый натръ вмѣстѣ съ іодистымъ натромъ. Поэтому іодноватую кислоту никогда не удается приготовить даже въ состояніи слабаго раствора, но можно изслѣдовать лишь въ видѣ ея соли.

Что при дѣйствіи іода на ѣдкій натръ сперва образуется что-то другое, а не смѣсь іодистаго и іодноватаго натра, который получается изъ раствора кристаллизацией, вытекаетъ изъ того, что растворъ вначалѣ имѣетъ иные свойства, нежели спустя нѣкоторое время. Въ особенности сейчасъ же послѣ приготовленія растворъ даже съ самыми слабыми кислотами выдѣляетъ іодъ, тогда какъ позднѣе онъ становится гораздо устойчивѣе по отношенію къ дѣйствию кислотъ и выдѣленію іода можетъ происходить гораздо медленнѣе.

Мы въ правѣ, слѣдовательно, формулировать первую стадію дѣйствія такъ:

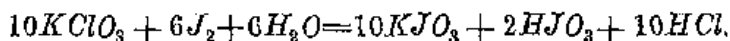


а вторую:



Входящая въ составъ второй соли $NaJO_3$, *іодноватая* кислота представляетъ собой весьма прочное вещество, которое можно получать различными способами. Такъ, іодъ при дѣйствіи влажнаго озона непосредственно превращается въ іодноватую кислоту, HJO_3 . Равнымъ образомъ другіе сильныя окислители даютъ изъ іода іодноватую кислоту; чаще всего для этой цѣли употребляется азотная кислота. Происходящая при этомъ реакція можетъ быть яснѣе понята лишь позднѣе.

Еще легче получаютъ іодноватокислыя соли. Если растворъ хлорноватокислаго калия слегка подкислить и нагрѣвать съ іодомъ, то образуется іодноватокислый калий, іодноватая кислота и соляная кислота:

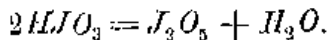


Изъ жидкости можно получить іодноватую кислоту, если смѣшать ее съ какой-нибудь баріевой солью; тогда кристаллизуется трудно растворимый іодноватокислый барій, который можно разложить сѣрною кислотой. Полученный такимъ образомъ водный растворъ іодноватой кислоты можетъ быть выпаренъ безъ разложенія.

Изъ концентрированнаго воднаго раствора кристаллизуется іодноватая кислота въ блестящихъ кристаллахъ, имѣющихъ составъ HJO_3 ,

легко растворяющихся въ водѣ и сообщающихъ ей реакцію сильной кислоты. Дѣйствительно, іодноватая кислота оказывается немного слабѣе, чѣмъ галогеноводородныя кислоты, самыя сильныя кислоты, какія мы только знаемъ.

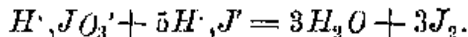
При осторожномъ нагреваніи іодноватая кислота теряетъ элементы воды и переходитъ въ бѣлый тяжелый порошокъ іодноватого ангидрида:



Этотъ окисель въ свою очередь растворяется въ водѣ, но при этомъ тотчасъ же переходитъ въ кислоту, соединяясь снова съ элементами воды.

Если окисель нагревать еще сильнѣе, то онъ распадается на кислородъ и пары іода, которые можно узнать по ихъ фиолетовой окраскѣ.

Если смѣшать іодноватую кислоту и іодистый водородъ, то они очень быстро дѣйствуютъ другъ на друга съ образованіемъ воды и іода:



Процессъ не наступаетъ, если смѣшать іодистый калий и іодноватокислый калий, потому что для образованія воды нѣтъ водороднаго іона, но если его внести въ видѣ какой либо кислоты, то сейчасъ же выдѣляется іодъ. Этой реакціей можно пользоваться, какъ чувствительнымъ признакомъ присутствія кислотнаго водорода, т.-е. водороднаго іона. Съ сильными кислотами или большими концентраціями водороднаго іона процессъ протекаетъ такъ быстро, что нельзя прослѣдить его послѣдовательныя стадіи, но при очень слабыхъ кислотахъ можно убѣдиться, что онъ приходитъ къ концу не мгновенно, но требуетъ нѣкотораго времени.

Іодная кислота. Іодноватокислый натръ при дѣйствіи особенно энергичныхъ окислителей поглощаетъ еще одинъ соединительный вѣсъ кислорода и переходитъ въ соль іодной кислоты. До нѣкоторой степени она соответствуетъ хлорной кислотѣ, но отличается отъ нея тѣмъ, что въ чистомъ видѣ представляетъ твердое вещество, составъ котораго выражается не формулой HIO_4 , но другой, болѣе богатой элементами воды, именно H_5JO_6 , т.-е. содержитъ два лишнихъ соединительныхъ вѣса воды. При осторожномъ нагреваніи іодная кислота, теряя воду, образуетъ такъ же съ потерей воды ангидридъ I_2O_7 ; между тѣмъ можно ли получить вещество состава HIO_3 , это еще не установлено.

Іодная кислота относится къ основаніямъ иначе, нежели до сихъ поръ разсмотрѣнныя кислоты. Кромѣ солей формулы MJO_4 , соответствующихъ солямъ хлорной кислоты, она образуетъ соли съ тремя и пятью соединительными вѣсами металла, формула которыхъ получается, если къ формулѣ HIO_4 прибавить одинъ или два соединительныхъ вѣса воды и представить себѣ, что водородъ полученныхъ такъимъ образомъ соединений замѣщенъ металлами. Другими словами, помимо кислоты HIO_4 , существуютъ еще кислоты H_3JO_5 и H_5JO_6 . Такія кислоты, которыя содержатъ нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ водорода, замѣ-

щелочных металлами, называются *многоосновными* кислотами. Впрочем, отношенія этихъ кислотъ придется разсмотрѣть лишь позднѣе на болѣе простомъ и лучше изученномъ примѣрѣ.

Хлористыя соединенія іода. При опытѣ разложенія іодистаго водорода хлоромъ, описанномъ на стр. 229, наблюдается, что, если хлоръ имѣется въ избыткѣ, то іодъ выдѣляется не въ обычныхъ темно-блестящихъ кристаллахъ, но что получается краснубурая жидкость, по вышнему виду напоминающая бромъ, и, кромѣ того, желто-красныя кристаллы. И то, и другое представляеть новыя вещества, образующіяся отъ соединенія хлора съ іодомъ.

Краснубурая жидкость имѣетъ составъ JCl и образуется крайне легко, при пропусканіи хлора въ іодъ. Іодъ подъ вліаніемъ хлора расплывается въ жидкость и, если исходить изъ отвѣшенныхъ количествъ, то легко можно прервать опытъ, послѣ того какъ наступить отвѣчающее формулѣ увеличеніе вѣса.

Охлажденіемъ можно перевести вещество въ твердое состояніе. Тогда оно получается въ двухъ различныхъ формахъ, изъ которыхъ одна плавится при 14° , другая при 27° . Изъ этихъ формъ плавящаяся при 27° оказывается устойчивой, но другая получается легче при самопроизвольномъ застываніи, если охлаждать жидкость. Если къ легкоплавкой формѣ прибавить небольшое количество другой съ болѣе высокой точкой плавленія, то первая превращается во вторую; обратное превращеніе никогда не наступаетъ. Изъ охлажденной ниже 14° жидкости, которая около этой температуры самостоятельно не застываетъ, выдѣляется та или другая форма, смотря по тому, какая изъ двухъ кристаллическихъ формъ вносится въ жидкость.

Описанныя здѣсь отношенія встрѣчаются у очень многихъ веществъ. Кромѣ жидкой формы, которая всегда имѣется только одна, иногда возможны нѣсколько твердыхъ формъ, изъ которыхъ каждая имѣетъ свою особую точку плавленія. Форма съ болѣе низкой точкой плавленія всегда оказывается не устойчивой по отношенію къ другой съ высшей точкой плавленія, такъ что можетъ въ нее превращаться, между тѣмъ какъ обратнаго превращенія не наступаетъ ¹⁾. Явленіе называютъ *полиморфизмомъ*, а различныя агрегатныя состоянія — полиморфными формами вещества.

Помимо одноклористаго іода существуетъ еще другое соединеніе — *треххлористый іодъ*, JCl_3 . Его легко получить, пропуская въ іодъ избытокъ хлора; въ такомъ случаѣ образующаяся сперва бурая жидкость скоро застываетъ въ желто-красныя кристаллы, которые не удается расплавить при обыкновенномъ давленіи, потому что они еще раньше распадаются на хлоръ и пары одноклористаго іода. Если задерживать разложеніе, повышая давленіе, то при 16 атм. можно наблюдать точку плавленія, лежащую около 101° .

Оба соединенія разлагаются водой, причемъ образуются хлористоводородная кислота, іодноватая кислота и свободный іодъ. Впрочемъ,

¹⁾ Это приложимо лишь къ отношенію веществъ вблизи точки плавленія. При температурахъ, лежащихъ гораздо ниже точки плавленія, отношенія могутъ измѣняться въ обратномъ смыслѣ. Примѣръ этого очень скоро будетъ разсмотрѣнъ обстоятельно.

повидимому, треххлористый іодъ отчасти также растворится въ водѣ безъ разложенія и образуется, если смѣшивать въ концентрированномъ растворѣ іодноватую кислоту и хлористоводородную.

Кромѣ этихъ соединеній, существуютъ еще соединеніе между іодомъ и бромомъ, равно какъ между іодомъ и фторомъ, описаніе которыхъ не можетъ здѣсь найтись мѣста.

С. Ф т о р г.

Общая свѣдѣнія. Къ группѣ галоидныхъ элементовъ нужно причислить также еще элементъ — фторъ, который по своимъ свойствамъ отстоитъ отъ другихъ галоидовъ нѣсколько далѣе, чѣмъ остальные другъ отъ друга. Но въ другимъ элементамъ онъ имѣетъ еще меньше отношенія, и поэтому естественно всего причислить его къ галоидамъ.

Фторъ имѣетъ соединительный вѣсъ 19, слѣдовательно, меньшій, чѣмъ другіе галоиды. Такое отношеніе, что элементъ съ наименьшимъ соединительнымъ вѣсомъ обнаруживаетъ меньше сходства съ родственными элементами, чѣмъ элементы съ высшими соединительными вѣсами между собой, повторяется неоднократно. Поэтому позднѣе на это опять будетъ обращено вниманіе.

Фторъ, подобно другимъ галоидамъ, не встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи. Онъ въ еще большей степени обладаетъ способностью соединяться съ другими элементами. Это свойство такъ рѣзко выражено, что до самыхъ послѣднихъ лѣтъ вообще не знали фтора въ свободномъ состояніи.

Въ природѣ фтористыя соединенія распространены довольно широко. Въ незначительныхъ количествахъ фторъ встрѣчается во многихъ горныхъ породахъ, и его соединеніе съ кальціемъ (*плавиковый шпатъ*) представляетъ собой довольно часто встрѣчающійся минералъ. Впрочемъ, общаго количества фтора въ доступной для насъ земной корѣ значительно меньше, чѣмъ количество хлора.

Полученіе. Фторъ получается электролизомъ фтористоводородной кислоты, совершенно такъ же, какъ добывается хлоръ электролизомъ хлористоводородной кислоты. Возникаетъ только затрудненіе такого рода, что для этой цѣли нельзя пользоваться водной кислотой, потому что свободный фторъ разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ кислорода и обратнымъ образованіемъ фтористаго водорода. Но безводный фтористый водородъ въ такой же степени непроводникъ, какъ и другія галоидоводородныя кислоты въ безводномъ состояніи.

Затрудненіе можно устранить, растворя фтористый калий въ безводной кислотѣ. Вслѣдствіе этого, она становится проводникомъ; но разлагается только фтористоводородная кислота; на катодѣ получается (первичный и вторичный, ср. стр. 192) водородъ, на анодѣ—фторъ.

Такъ какъ фторъ быстро соединяется съ большинствомъ металловъ, то электролизъ сперва производился въ сосудахъ изъ платины, которые замѣтно не измѣняются. Между тѣмъ оказалось, что мѣдь также довольно хорошо противостоитъ дѣйствію фтора, такъ что дорогой аппаратъ изъ платины не является безусловно необходимымъ.

Свойства. Фторъ представляетъ собой слабо зелено-желтый газъ, цвѣтъ котораго напоминаетъ хлоръ, но выраженъ значительно слабѣе. Его плотность опредѣлена не очень точно, хотя несомнѣнно, что она близка къ 38, такъ что фтору принадлежитъ формула F_2 , подобно другимъ газообразнымъ элементамъ. Относительно его очень большой способности вступать въ соединенія почти со всѣми веществами было уже упомянуто. Въ особенности различныя водородныя соединенія воспламеняются въ газообразномъ фторѣ, причемъ образуется, съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла, фтористый водородъ. Большинство металловъ энергично реагируютъ съ образованіемъ фтористыхъ металловъ.

Кислородъ, выдѣляющійся при дѣйствіи фтора на воду, оказывается сильно озонированнымъ (стр. 78). При -187° фторъ переходитъ въ жидкое состояніе.

Фтористый водородъ. Фтористый водородъ, HF , получается изъ фтористыхъ металловъ, солей фтористоводородной кислоты, встрѣчающихся въ естественныхъ условіяхъ, дѣйствіемъ другихъ кислотъ общей схемъ (стр. 201). Такъ какъ онъ легко летучъ, то можетъ быть отдѣленъ нагреваніемъ. На практикѣ въ качествѣ соли примѣняется уже упоминавшійся плавиковый шпатъ, т. е. кальціева соль, а въ качествѣ кислоты — сѣрная кислота.

Такъ какъ фтористоводородная кислота или, какъ ее короче называютъ, *плавиковая кислота* имѣетъ свойство разѣдять стекло, то для приготовленія ея приходится употреблять сосуды изъ свинца или платины. Первые пригодны для технического употребленія, послѣдними же приходится пользоваться для научной цѣли, гдѣ не должно имѣть мѣсто загрязненіе свинцомъ. Готовятъ смѣсь плавикового шпата и сѣрной кислоты и слегка нагреваютъ въ ретортѣ изъ названнаго матеріала. Тогда фтористый водородъ перегоняется, и такъ какъ чистое вещество кипитъ при 19° , то его можно сжижать при помощи обыкновенной охладительной смѣси.

Впрочемъ, употребляется не безводный фтористый водородъ, но водный растворъ. Обыкновенно берется отмѣренное количество воды, въ которомъ можетъ раствориться фтористый водородъ, и такимъ образомъ получаютъ растворъ, содержащій его 40—50%, и сильно дымящій на воздухѣ. При перегонкѣ фтористый водородъ относится совершенно такъ же, какъ и другія галеноводородныя кислоты, а растворъ съ постоянной точкой кипѣнія содержитъ кислоты 35% и кипитъ при 120° .

Растворъ нельзя сохранять въ стеклянныхъ сосудахъ, такъ какъ они быстро растворяются. Тамъ, гдѣ платиновые аппараты оказываются слишкомъ дорогими, какъ при техническихъ примѣненіяхъ, пользуются каучукомъ (органическое вещество изъ млечнаго сока нѣкоторыхъ тропическихъ растений), который оказывается весьма устойчивымъ по отношенію къ плавиковой кислотѣ. Равнымъ образомъ довольно хорошо противостоятъ кислотѣ воскъ, смола, парафинъ и подобныя вещества, что имѣетъ важное значеніе для примѣненія кислоты.

Примѣненіе плавиковой кислоты, въ сущности, основывается на томъ, что она дѣйствуетъ и растворяетъ стекло и подобныя вещества, содержащія кремневою кислоту (стр. 50). Поэтому она служитъ, съ одной

сторонъ, для вытравленія стекла, съ другою—для растворенія кремнекислыхъ соединеній въ аналитическихъ работахъ.

Химическіе процессы, происходящіе при этомъ, будутъ разсмотрѣны при кремневой кислотѣ.

* При работахъ съ плавиковою кислотой нужно соблюдать предосторожности, такъ какъ пары ея очень вредны, а жидкая кислота производитъ на кожу весьма болѣзненные и плохо заживающія раны. Противодѣйствующее средство составляетъ промываніе амміакомъ. Особенно опасна безводная кислота. На микроорганизмы плавиковая кислота оказываетъ также сильное дѣйствіе.

На основаніи измѣренія электропроводности водныхъ растворовъ фтористоводородной кислоты оказывается, что она гораздо меньше распадается на свои іоны, чѣмъ другія галоидоводородныя кислоты. Нормальный растворъ, содержащій одинъ моль въ литрѣ, диссоціированъ нѣсколько больше 3%, тогда какъ другія галоидоводородныя кислоты диссоціируетъ до 80%. Такимъ образомъ, плавиковая кислота оказывается значительно болѣе слабой кислотой, нежели названныя.

Въ другомъ своемъ отношеніи фтористоводородная кислота также существенно отличается отъ галоидоводородныхъ кислотъ. Съ растворами серебра она не даетъ осадка; напротивъ, фтористое серебро легко растворимо въ водѣ, тогда какъ фтористый кальцій представляетъ трудно растворимое вещество, а другіе галоиды образуютъ съ кальціемъ чрезвычайно легко растворимыя соединенія.

Сила кислотъ. Рядъ новыхъ кислотъ, съ которыми мы только-что познакомились, даетъ поводъ къ нѣкоторымъ дальнѣйшимъ общимъ разсужденіямъ, составляющимъ продолженіе того, что было говорено на стр. 181. Кислоты имѣютъ рядъ общихъ свойствъ, которыя наглядно выражаются въ цвѣтныхъ реакціяхъ лакмуса и другихъ красящихъ веществъ и которыя можно прослѣдить даже количественно на многочисленныхъ другихъ реакціяхъ. По существу дѣла эти одинаковыя дѣйствія сводятся къ содержанію одинаковаго вещества—водорода. Теперь пока выяснилось, что далеко не все водородныя соединенія обнаруживаютъ кислотныя свойства; такимъ образомъ, не всякій водородъ обладаетъ этой особенностью. Въ химическомъ отношеніи кислотный водородъ характеризуется тѣмъ, что онъ можетъ замѣщаться металлами, какъ это было изложено на стр. 181.

Теперь слѣдовало бы дальѣе ожидать, что такія количества различныхъ кислотъ, которыя содержатъ равныя количества водорода (поэтому ихъ называютъ эквивалентными), должны были бы производить также одинаковыя кислотныя дѣйствія. Въ извѣстныхъ отношеніяхъ это имѣетъ мѣсто; въ особенности такія количества различныхъ кислотъ нейтрализуютъ всегда одинаковыя количества одного и того же основанія (стр. 183) и съ металлами, напримеръ, магниемъ, выдѣляютъ одинаковыя количества водорода. Обратное, бывають другія явленія, въ которыхъ различныя кислоты относятся различно. Если, напримеръ, въ эквивалентные растворы кислотъ солиной, сѣрной или углекислой внести одинаковые куски цинка, то цинкъ дѣйствуетъ, правда, на все кислоты съ выдѣленіемъ водорода и общее количество водорода, въ

конць - концовъ, у нихъ также одинаково; по скорости, съ которой совершается реакція, оказывается весьма различной у различныхъ кислотъ. Больше всего она у соляной кислоты, меньше у серной и очень мала у уксусной кислоты.

Это различіе можно показать наглядно, если помѣстить три кислоты съ цинкомъ въ маленькія колбочки, снабженныя газоотводными трубками, и выдѣляемый водородъ собирать надъ водой въ три рядомъ стоящіе цилиндра одинаковаго калибра (рис. 75). Различія, въ случаѣ нормальныхъ растворовъ, т. е. содержащихъ по 1,01 гр. водорода въ литрѣ, оказываются очень замѣтными спустя 5—10 минутъ. Чтобы устранить зависимость отъ случайныхъ, загрязненій цинка, которыя могли бы производить разницу въ выдѣленіи газа, въ каждый изъ растворовъ прибавляютъ немного разбавленнаго раствора мѣднаго купороса, благодаря чему выдѣленіе становится быстрымъ и равномернымъ, и начинаютъ собирать газъ лишь спустя нѣкоторое время.

Параллельно съ этими различіями идутъ еще много другихъ, которыя касаются скорости химическихъ процессовъ и отношеній равновѣсія. Во некихъ такихъ случаяхъ, изъ которыхъ нѣкоторые придется рассмотреть позднѣе, кислоты располагаются въ одинаковой послѣдовательности, такъ что необходимо заключить, что есть извѣстныя различія, присущія самимъ кислотамъ и независимыя отъ рода реакціи.

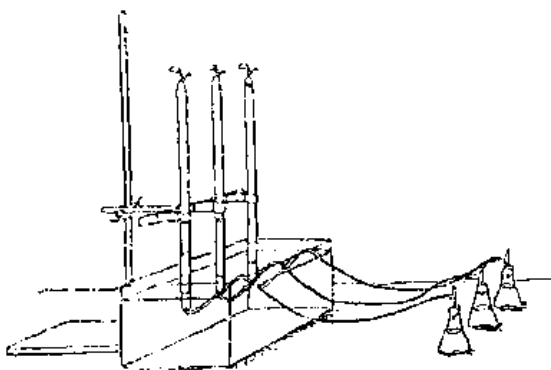


Рис. 75.

Различіе электролитической диссоціаціи. Было уже указано, что кислоты въ водномъ растворѣ являютя электролитами и проводятъ электрической токъ, разлагаясь. При сравненіи проводимости эквивалентныхъ растворовъ различныхъ кислотъ, оказывается, что въ этомъ отношеніи онѣ располагаются въ томъ же самомъ порядкѣ, какъ и относительно своихъ сейчасъ указанныхъ свойствъ. Соляная кислота проводитъ лучше всего, меньше серная и гораздо меньше уксусная кислота. Соотвѣтствіе доходитъ до мелочей и можетъ выражаться въ числахъ. Отсюда слѣдуетъ, что дѣло идетъ о вліяніи одной и той же причины, и всякое толкованіе описанныхъ отношеній должно принимать во вниманіе все эти свойства.

Способность проводить электрической токъ была сводена (стр. 195) къ особенному состоянію участвующихъ веществъ, т. е. къ ионизированному состоянію. Въ немъ заключается извѣстная степень независимости

или свободы составных частей другъ отъ друга, которая обнаруживается именно въ способности передавать противоположныя электричества въ противоположномъ направленіи.

Та же самая самостоятельность доказывается тождествомъ химическихъ реакцій іона, который независитъ отъ другихъ присутствующихъ іоновъ (стр. 186).

Значительныя различія электропроводности эквивалентныхъ растворовъ кислотъ и соответствующія различія въ способности къ химическимъ реакціямъ можно теперь свести къ тому, что состояніе свободы іоновъ свойственно не всему наличному количеству кислоты, но лишь некоторой части. Только одна эта свободная часть обуславливаетъ электропроводность, и отъ нея зависятъ скорость и равновѣсіе при реакціяхъ кислотъ. Такимъ образомъ, изъ всего водорода какой-нибудь кислоты часть находится въ состояніи іоновъ, другая прочно связана съ аніономъ. Только водородъ, находящійся въ состояніи іоновъ, опре-

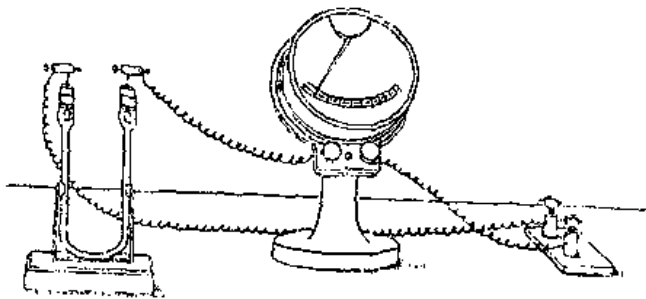


Рис. 76.

дѣляетъ скорость дѣйствія кислотъ на цинкъ, различныя химическія равновѣсія и (соответно съ аніономъ) электропроводность. Поэтому и всѣ эти различныя дѣйствія обнаруживаются одинаково въ зависимости отъ природы кислоты, и оказываются пропорціональными другъ другу.

* Значительныя различія въ электропроводности можно показать наглядно, помѣщая растворы въ узкія трубки и проводя черезъ нихъ и гальванометръ (показывающій тысячныя доли ампера) электрической токъ. Приходится пользоваться довольно высокимъ напряженіемъ для того, чтобы возникающія на электродахъ вторичныя напряженія, зависящія отъ происходящихъ тамъ реакцій, по возможности оказывали малое вліяніе. Лучше всего присоединять къ главному току, который обыкновенно имѣетъ 60 или 110 вольтъ; впрочемъ, достаточно даже 5 до 10 повѣдательно включенныхъ аккумуляторовъ, соответствующихъ отъ 10 до 20 вольтъ. При такихъ условіяхъ (рис. 76) отклоненіе измѣрительнаго аппарата пропорціонально электролитической проводимости. Въ случаѣ нормальныхъ растворовъ трехъ названныхъ кислотъ находимъ приблизительно отношеніе: 1 : 0,5 : 0,012.

* Надлежащіе размѣры трубокъ получаются на основаніи правила, что при 10 сант. длины діаметръ долженъ составлять $\frac{1}{\sqrt{n}}$ сант., гдѣ n —имѣющееся напряженіе въ вольтахъ, для того, чтобы нормальная соляная кислота проводила токъ ровно въ 100 миллиамперовъ. Если взять трубку длиннѣе, то діаметръ слѣдуетъ увеличить въ такомъ же отношеніи.

Процессъ, въ силу котораго кислоты, въ чистомъ состояніи оказывающіяся непроводниками, при раствореніи распадаются на іоны, называется электролитической диссоціаціей (стр. 195). Различныя кислоты испытываютъ, слѣдовательно, въ различной степени эту диссоціацію, и чѣмъ далѣе прогрессируетъ она, тѣмъ рѣзче оказываются кислотныя свойства и тѣмъ „сильнѣе“ называется кислота. Но эта сила можетъ возрастать не безгранично, потому что какъ только диссоціація сдѣлалась полной, тѣмъ самымъ достигается максимумъ.

Дѣйствительно, измѣренія показали, что для силы кислотъ существуетъ максимумъ, который нельзя перейти. Соляная кислота уже при умѣренныхъ разжиженіяхъ оказывается довольно близкой къ этому максимуму, и поэтому ее можно обозначить какъ одну изъ самыхъ сильныхъ кислотъ. Къ ней примыкаютъ другія галогеноводородныя кислоты, за исключеніемъ фтористоводородной кислоты, которая диссоціируетъ въ значительно меньшей степени.

Диссоціація хлористо-, бромисто- и іодистоводородной кислоты, равно какъ и всѣхъ другихъ кислотъ, увеличивается съ разжиженіемъ. Если разжиженіе выразить числомъ литроновъ, въ которыхъ содержится 1,01 гр. водорода, то прилагаемая таблица дастъ представленіе относительно частей, диссоціированныхъ при обыкновенной температурѣ (20°):

Разжиженіе. *HCl HBr HI HF*. Сѣрная кислота. Уксусная кислота.

10	0,95	0,95	0,95	0,10	0,57	0,013
100	0,98	0,98	0,98	0,26	0,74	0,050
1000	0,99	0,99	0,99	0,59	0,92	0,125

Такимъ образомъ, въ то время, какъ три первыя кислоты лишь мало измѣняются съ разжиженіемъ, другія измѣняются въ значительной степени, стремясь къ минимальному значенію, т.-е. единицѣ, тогда какъ первыя уже почти достигаютъ его. Чѣмъ больше разжиженіе кислотъ, тѣмъ, слѣдовательно, болѣе сближаются онѣ по своей силѣ.

Эти отношенія подчиняются законамъ; впрочемъ, разсматривать ихъ придется позднѣе.

Слѣдовательно, когда рѣчь идетъ о силѣ кислоты, то подъ этимъ разумѣется ея диссоціація, т.-е. та часть всего количества кислоты, которая находится въ формѣ іоновъ. Понятіе находятъ, естественно, примѣненіе только къ воднымъ растворамъ; сила измѣняется также съ температурой и разжиженіемъ. Но если черезъ это измѣняются также абсолютныя значенія степени диссоціаціи, то все же *послѣдовательность* ея у различныхъ кислотъ сохраняется.

* Приблизительное мѣрло для силы кислоты даетъ сравненіе ея проводимости съ проводимостью эквивалентнаго раствора соляной кислоты. Такъ какъ послѣдняя при болѣе сильномъ разжиженіи, въ сущности, не далека отъ окончательной диссоціаціи, то проводимость кислоты, отнесенная къ соляной, какъ единица, показываетъ часть водорода, находящагося въ состояніи іоновъ, или степень диссоціаціи. При этомъ, разумѣется, не все принято во вниманіе; впрочемъ, это не можетъ давать повода къ значительнымъ ошибкамъ.

Изъ кислородныхъ кислотъ валондою хлор-, бром- и іодоватлы кислоты, равно какъ хлорная кислота, диссоціированы приблизительно въ той же степени, какъ и соляная кислота. Напротивъ, хлорноватистая кислота диссоціирована очень мало; точно величина диссоціаціи еще неизвѣстна.

Активные и потенциальные іоны. Сейчасъ было указано, что водородный іонъ составляетъ вещество, которое обуславливаетъ типичную реакцію кислоты, и, съ другой стороны, оказалось, что въ растворахъ уксусной кислоты средней крѣпости въ формѣ іоновъ находится лишь отъ 1 до 2% водорода; на основаніи сказаннаго нужно было бы предполагать, что при титрованіи фдикимъ натромъ (съ лакмусомъ) красное окрашиваніе должно было бы исчезнуть, какъ только отъ прибавленія нѣсколькихъ процентовъ эквивалентнаго количества щелочи этотъ водородный іонъ переведенъ будетъ въ воду. Однако, дѣло обстоитъ не такъ; напротивъ, мы видѣли (стр. 183), что самыя различныя кислоты требуютъ столько щелочи, сколько соответствуетъ ихъ эквиваленту. Такимъ образомъ, для процесса нейтрализаціи важенъ не только водородный іонъ, но и весь кислотный водородъ, имѣется ли онъ въ видѣ іона, или нѣтъ.

Это видимое противорѣчіе разрѣшается, если дать себѣ болѣе точный отчетъ относительно теченія процесса нейтрализаціи. Послѣ прибавленія небольшого количества натра сначала дѣйствуютъ другъ на друга іоны H^+ и OH^- и образуютъ воду. Но между частью кислоты, перешедшей въ іоны, и частью недиссоціированной, существуетъ химическое равновѣсіе, которое зависитъ отъ отношеній участвующихъ веществъ. Если одно изъ веществъ удалено, то сейчасъ же долженъ наступить процессъ, въ силу котораго оно снова возмѣщается. Слѣдовательно, по мѣрѣ того, какъ водородный іонъ потребляется въ силу соединенія съ гидроксильнымъ іономъ, возникаетъ пошій, благодаря диссоціаціи еще не распавшейся части кислоты. Это новообразование можетъ происходить до тѣхъ поръ, пока еще имѣется нерасщепленная кислота; если она истощилась, то гидроксиль болѣе не связывается, и должно появиться синее окрашиваніе лакмуса.

Какъ показываетъ опытъ, всѣ процессы между іонами протекаютъ чрезвычайно быстро, такъ что до сихъ поръ не удавалось измѣрить ихъ скорость. Поэтому на практикѣ виденъ только конечный результатъ, и при титрованіи натроной щелочью находятъ не количество падающаго въ данный моментъ водороднаго іона, но количество *всего* водороднаго іона, которое можетъ образоваться изъ имѣющихся веществъ, — не *активное* количество іоновъ, но *сумму активного и потенциального*.

То же самое относится и къ дѣйствию металловъ, напримѣръ, цинка, на кислоты: въ результатѣ все количество возможнаго водороднаго іона выдѣляется въ формѣ газообразнаго водорода. Но здѣсь возможно измѣрять скорость, причѣмъ оказывается, что скорость тѣмъ больше, чѣмъ больше концентраціи фактически находящагося водороднаго іона. То же самое наблюдается при всѣхъ процессахъ, которые зависятъ отъ водороднаго іона и протекаютъ съ измѣримой скоростью.

На вопросъ, при какихъ условіяхъ играютъ роль только активныя и при какихъ потенциальныя іоны, можно отвѣтить, что первые имѣютъ вліяніе тогда, когда, благодаря процессу, количество наивысшихъ іоновъ или совершенно не измѣняется, или измѣняется несоразмѣрно мало. Если же, наоборотъ, процессъ такого свойства, что, благодаря ему, удаляются іоны и что онъ продолжается до тѣхъ поръ, пока еще имѣются соответствующіе іоны, то онъ обусловливается всѣмъ совокупнымъ количествомъ возможныхъ іоновъ. Руководствуясь этимъ правиломъ, можно будетъ судить о каждомъ отдѣльномъ случаѣ.

Такъ, осажденіе хлорнаго іона растворами серебра, очевидно, есть процессъ, который указываетъ на *потенциальный* іонъ. При достаточномъ количествѣ серебра оно прекращается лишь послѣ того, какъ исчерпанъ не только наличный, но и весь возможный хлорный іонъ. Дѣло въ томъ, что, благодаря осажденію хлористаго серебра въ твердомъ состояніи, хлоръ удаляется изъ раствора, и процессъ продолжается, пока еще хлорный іонъ можетъ возникать изъ имѣющагося недиссоциированнаго хлористаго металла.

Измѣреніе электропроводности, наоборотъ, указываетъ только количество *дѣйствительно имѣющихся* или *активныхъ* іоновъ, потому что отъ такого измѣренія не тратится совсѣмъ, вѣрнѣе говоря, тратится незамѣтно малое количество іоновъ.

Отсюда ясно, что для измѣренія состоянія диссоціаціи или вообще концентраціи какихъ-либо іоновъ непосредственно годятся только процессы, при которыхъ количество іоновъ не измѣняется или измѣняется лишь очень мало.

Диссоціація солей. Въ то время, какъ у кислотъ и, какъ будетъ показано, также до известной степени у оснований, существуетъ большое разнообразіе въ степени диссоціаціи, для которой и фактически встрѣчаются всѣ мыслимыя ея величины, нейтральныя соли относятся гораздо однообразнѣе. Почти всѣ онѣ довольно значительно диссоциированы и лишь, какъ совершенно исключительные случаи, бываютъ соли, обнаруживающія отклоненія въ этомъ отношеніи.

Поэтому, кромѣ этихъ особенныхъ случаевъ, при химическихъ процессахъ между растворами солей не нужно будетъ спеціально указывать на состояніе диссоціаціи. Дѣйствительныя отношенія представляются очень приближенно, благодаря допущенію, что вся имѣющаяся соль распадается на свои іоны и что процессы совершаются исключительно между іонами.

Важное слѣдствіе, вытекающее отсюда, такое, что если смѣшаны другъ съ другомъ различные растворы солей, то образующаяся жидкость

всегда имѣть тѣ же самыя свойства, лишь бы только она заключала тѣ же самыя іоны въ одинаковомъ количествѣ, каковъ бы ни были порядокъ этихъ іоновъ въ соляхъ, которыми пользовались для получения раствора. Смѣсь эквивалентныхъ количествъ хлористаго натра и іодистаго калия ни въ какомъ отношеніи нельзя отличить отъ смѣси, приготовленной изъ соответствующихъ количествъ хлористаго калия и іодистаго натрія.

Такъ какъ далѣе отъ смѣшиванія двухъ растворовъ не измѣняется состояніе плавныхъ веществъ, потому что и до этого они были въ видѣ іоновъ, и такими остались и потомъ, то при этомъ не происходитъ ни одинъ изъ тѣхъ процессовъ, которые характерны для химическихъ измѣненій. Не происходитъ ни измѣненія температуры, ни объема, ни вѣста и т. д. и свойства смѣшаннаго раствора прости представляютъ сумму свойствъ составныхъ частей смѣси.

Если наблюдается отступленіе отъ этихъ правилъ, то это служитъ доказательствомъ, что слѣдующее предположеніе больше не годится, что изъ имѣющихся іоновъ можетъ образоваться одна соль (или нѣсколько), въ значительно меньшей степени распадающаяся на іоны.

Равнымъ образомъ наступаютъ новыя отношенія, когда можетъ образоваться соль, выделяющаяся при плавныхъ условіяхъ въ твердомъ видѣ. Такъ какъ твердыя соли не диссоциированы, то сейчасъ же должны обнаружиться явленія, сопровождающія химическій процессъ, т. е. происходитъ выдѣленіе или поглощеніе тепла, а также всѣ другія свойства претерпѣваютъ внезапное измѣненіе.

* Эти отношенія можно показать наглядно, если растворы хлористаго натра и іодистаго калия привести къ одинаковой температурѣ и смѣшать ихъ. Даже самый чувствительный термометръ не показываетъ измѣненія температуры. Напротивъ, коль скоро одну изъ солей выбираютъ такимъ образомъ, что можетъ получиться осадокъ (натриѣрь, іодистый калий и азотнокислый свинецъ или сернокислый натръ и хлористый барій), то при смѣшиваніи происходитъ замѣтное нагреваніе.

* Гидролизъ. У солей слабыхъ кислотъ обнаруживается особенное явленіе, пониманіе котораго зиждется на почвѣ ученія о сильныхъ и слабыхъ кислотахъ. Если, на примѣръ, растворъ хлорноватокислаго натра (стр. 201) испытать лакмусовой бумагой на его реакцію, то оказывается, что соль не нейтральна, какъ, скажемъ, хлористый натръ или другая подобная соль, но что растворъ имѣетъ ясно щелочную реакцію. Это составляетъ особенность, которая повторяется у многихъ другихъ солей, кислоты которыхъ слабы, и имѣетъ слѣдующую причину.

Слабая кислота—это такая, диссоціація которой на водородный іонъ и соответствующій аніонъ мала. Гдѣ, слѣдовательно, оба рода іоновъ встрѣчаются, они будутъ въ большей части соединяться до тѣхъ поръ, пока одинъ изъ нихъ почти не исчезнетъ.

Если теперь мы беремъ водный растворъ натровой соли какой-нибудь очень слабой кислоты, то аніонъ кислоты находится въ большомъ количествѣ. Въ такомъ случаѣ достаточно весьма малаго количества водороднаго іона для возстановленія равновѣсія, и если

имѣется больше водороднаго іона, то онъ будетъ большей частью соединяться съ аніономъ, пока его количество не уменьшится настолько, что будетъ возможно равновѣсіе.

Въ водномъ растворѣ имѣется водородный іонъ, потому что вода, хотя и мало, но все же въ измѣримыхъ размѣрахъ диссоціируетъ на свои іоны—водородъ и гидроксиль (стр. 188). Эта незначительная концентрація въ данномъ случаѣ больше, чѣмъ соответствуетъ равновѣсію съ іономъ ClO^- . Поэтому водородный іонъ будетъ соединяться въ недиссоциированную кислоту $HClO$. Но этимъ нарушается равновѣсіе іоновъ воды, новыя количества воды должны распадаться на водородный и гидроксильный іонъ и такъ далѣе, пока, въ концѣ-концовъ, все вещества не придутъ къ равновѣсію.

Результатомъ этихъ процессовъ оказывается исчезновеніе извѣстнаго количества водороднаго іона, которое потрачено на образование $HClO$. Соответствующее количество гидроксильнаго іона не можетъ соединиться съ іономъ натрія, потому что гидратъ окиси натрія представляетъ весьма сильно диссоциированный электролитъ; слѣдовательно, гидроксиль остается въ свободномъ видѣ. Но растворъ, содержащій гидроксиль, реагируетъ какъ основаніе, а это дѣйствительно бываетъ съ растворомъ хлорноватистокислаго натра.

Одновременно образовалось нѣкоторое количество неращепленнаго соединения $HClO$, относительно котораго мы знаемъ, что оно летуче (стр. 202). Слѣдовательно, растворъ долженъ имѣть запахъ хлорноватистой кислоты, что составляетъ общее свойство хлорноватистыхъ солей.

Только-что приведенныя разсужденія примѣнимы, очевидно, во всѣхъ случаяхъ, гдѣ имѣются водные растворы солей изъ сильныхъ основаній и слабыхъ кислотъ. Явленіе называютъ *гидролизомъ*, потому что дѣло идетъ о разложеніи при дѣйствіи воды, и можно высказать общее правило, что *гидролизъ наступаетъ всегда, если соль слабой кислоты съ какою-нибудь сильнымъ основаніемъ растворится въ водѣ*. Состояніе раствора можно также характеризовать тѣмъ, что кислота и основаніе не вполне нейтрализованы, такъ что можно наблюдать реакціи какъ основанія, такъ и свободной кислоты.

Совершенно сходныя разсужденія применимы къ солямъ слабыхъ основаній. И такія соли гидролитически расщепляются и по соответствующимъ причинамъ имѣютъ кислую реакцію. Позднѣе представится случай возвратиться къ этому вопросу.

Отъ электролитическаго расщепленія (стр. 194) гидролитическое существенно отличается тѣмъ, что первое обнаруживается у всѣхъ солей, въ особенности же у солей сильныхъ кислотъ и основаній, тогда какъ гидролизъ возможенъ только въ томъ случаѣ, когда кислота или основаніе (или оба) слабы, т. е. мало диссоціируютъ въ свободномъ состояніи.

Общій обзоръ галоидовъ. Четыре элемента: фторъ, хлоръ, бромъ и іодъ образуютъ естественное семейство сходныхъ элементовъ, свойства которыхъ, понимая это слово въ самомъ широкомъ смыслѣ, большей частью могутъ быть расположены въ той же самой послѣдовательности, какъ и ихъ соединительные вѣсы. Прежде всего численныя

значенія этихъ основныхъ величинъ сами обнаруживаютъ известное отношеніе другъ къ другу. Если сопоставить ихъ и взять разности, то оказывается слѣдующее:

		Разности.
Фторъ	19	
Хлоръ	35,45	16,45
Бромъ	79,96	44,51
Іодъ	126,85	46,89

Въ то время, какъ между хлоромъ, бромомъ и іодомъ разность приблизительно одинакова, между фторомъ и хлоромъ она рѣзко отличается.

Соотвѣтственно этому, элементы хлоръ, бромъ и іодъ образуютъ гораздо болѣе тѣсную группу, тогда какъ фторъ по всемъ своимъ отношеніямъ удаленъ сравнительно болѣе.

Физическія свойства свободныхъ галогеновъ находятся въ правильной послѣдовательности съ соединительнымъ вѣсомъ. Фторъ — трудно сжижаемый газъ; хлоръ можетъ уже легко сжижаться; бромъ при обыкновенныхъ условіяхъ — жидкость и іодъ — твердое вещество. Въ одинаковомъ порядкѣ стоятъ плотности элементовъ въ жидкомъ состояніи, а также и плотности соотвѣствующихъ соединенийъ въ жидкомъ и твердомъ состояніи.

Всѣ галогиды, соединившись съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ водорода, образуютъ кислоты. Изъ нихъ кислота фтора средней силы, тогда какъ у другихъ галогидовъ онѣ очень сильны. Выдѣленіе тепла при образованіи разведенной кислоты правильно уменьшается съ увеличеніемъ соединительнаго вѣса; одинаковымъ образомъ уменьшается разница въ энергіи между свободнымъ элементомъ и соотвѣствующимъ іономъ; тенденція къ образованію іона у фтора очень велика, а у іода уже дѣйствительно незначительна. Поэтому всегда болѣе легкій галогидъ вытѣсняетъ болѣе тяжелый изъ его солей, т.-е. онъ превращается въ іонъ, а болѣе тяжелый галогидъ переходитъ въ элементарное состояніе.

Съ металлами галогиды образуютъ также соединенія, обнаруживающія сходственный составъ, такъ что, если, скажемъ, хлористое соединеніе заключаетъ два соединительныхъ вѣса хлора, то же самое число оказывается у бромистаго, іодистаго и фтористаго. Это выходитъ уже на основаніи состава кислотъ, которыя, благодаря одинаковымъ соединительнымъ вѣсамъ водорода, способны также насыщать одинаковымъ количествомъ различныхъ основанийъ.

Къ кислороду галогиды относятся совсѣмъ иначе. Въ то время, какъ фторъ не можетъ образовать какого-либо известнаго кислороднаго соединенія, такія соединенія для хлора возможно приготовить, но они мало постоянны; въ этомъ же родѣ — соединенія брома, и самыми прочными оказываются соединенія іода. Разумѣется, правильность здѣсь не столь совершенна, какъ въ другихъ случаяхъ, потому что бромъ даетъ менѣе прочныя соединенія, чѣмъ хлоръ, и поэтому послѣдній въ указанномъ отношеніи помѣщается между бромомъ и іодомъ, вмѣсто того, чтобы, наоборотъ, бромъ стоялъ между хлоромъ и іодомъ.

Впрочемъ, что касается такихъ неправоульностей, то слѣдуетъ помнить, что указанныя сейчасъ отношенія зависятъ отъ температуры, и съ измѣненіемъ ея перемѣщаются не въ одинаковой степени. Поэтому вполне возможно, что при другихъ температурахъ опять занимаетъ мѣсто обычная послѣдовательность и что эта кажущаяся неправоульность, является лишь слѣдствіемъ какой-то болѣе широкой правоульности, о которой мы пока не можемъ судить.

Въ дальнѣйшемъ мы не разъ увидимъ, что элементы можно распредѣлять въ группы сходныхъ веществъ; при этомъ всегда повторяется также тотъ законъ, по которому свойства этихъ элементовъ и свойства соотвѣствующихъ имъ соединений можно расположить въ одинаковомъ порядкѣ, такъ что числовыя значенія соединительныхъ вѣсовъ оказываются основаніемъ систематики свойствъ какъ элементовъ, такъ и соединений.

Само собой разумѣется, при попыткѣ замѣнить простую послѣдовательность численными отношеніями возникаютъ весьма серьезные затрудненія. Они лежатъ болѣею частью въ томъ, что свойства при различныхъ условіяхъ (напримѣръ, при различной температурѣ) измѣняются не въ одинаковой степени, такъ что существующія при извѣстныхъ условіяхъ отношенія измѣняются при переходѣ въ другія условія. Простыя численныя соотношенія могутъ выступать только въ такихъ случаяхъ, гдѣ или величины не измѣняются ни при какихъ условіяхъ (напримѣръ, въ случаѣ закона соединительныхъ вѣсовъ), или когда вліяніе условій во всѣхъ сравнимыхъ случаяхъ остается однимъ и тѣмъ же (какъ въ случаѣ закона объемовъ газовъ). Во всѣхъ остальныхъ случаяхъ нельзя даже ожидать строгихъ и простыхъ числовыхъ отношеній, а если они и наблюдаются когда-либо, то вообще это является только случайностью.

Термохимія галоидовъ. По примѣру, указанному при хлорѣ (стр. 196), можно изслѣдовать термохимическія отношенія другихъ галоидовъ. Въ прилагаемой таблицѣ не сопоставлены результаты измѣреній и вычисленій.

Теплота образованія			фторъ	хлоръ	бромъ	іодъ
Водородная кислота,	газообразная		161J	92J	35J	—26J
"	"	въ водномъ растворѣ	205	164	118	+55
Кислородная кислота	H_2O ,	растворенная	—	125	100	—
"	"	H_2O_3 ,	—	100	51	234
"	"	H_2O_4 ,	—	161	—	199

При этомъ элементы взяты въ такомъ состояніи, въ которомъ они находятся при комнатной температурѣ, именно хлоръ газообразный, бромъ жидкій и іодъ твердый. Но если перечислить на газообразное состояніе, то наблюдаемая разлнчія въ числахъ замѣтно не измѣняются.

Теплота нейтрализаціи		жидкимъ	нагретымъ	фторъ	хлоръ	бромъ	іодъ
Водородная кислота				68	57	57	57
Кислородная кислота	H_2O			—	42	42	—
"	"	H_2O_3		—	58	58	58
"	"	H_2O_4	*	—	59	—	—

(Всѣ вещества растворены въ большомъ количествѣ воды).

При разсмотрѣннй предыдущихъ чиселъ видно, что соотвѣтственныя соединенія галоидовъ въ трехъ группахъ относится довольно различно. Въ то время, какъ теплота образованія водородныхъ кислотъ какъ въ газобразномъ состояннй, такъ и въ водномъ растворѣ сильно уменьшается отъ фтора до іода, теплота образованія кислородныхъ соединеній іода всегда больше, чѣмъ у соотвѣтствующихъ соединеній хлора. А бромъ помѣщается не посрединѣ, но его числа оказываются меньше, чѣмъ числа хлора и іода.

Теплоты нейтрализаціи галоидоводородныхъ кислотъ представляютъ опять иную картину. Между тѣмъ какъ у хлора, брома и іода онѣ одинаковы, фтористоводородная кислота имѣетъ гораздо большее значеніе. Равенство только-что указанныхъ чиселъ зависитъ отъ того, что эти кислоты въ разведенныхъ водныхъ растворахъ, какіе примѣняются въ широкихъ размѣрахъ, распадаются на іоны; поэтому ихъ теплота нейтрализаціи, какъ показано на стр. 197, равняется теплотѣ образованія воды изъ ея іоновъ водорода и гидроксила. Большая теплота нейтрализаціи фтористоводородной кислоты находится въ связи съ ея незначительной диссоціаціей въ водномъ растворѣ (стр. 197) и притомъ можно сдѣлать заключеніе, что *распаденіе* фтористаго водорода на іоны должно происходить съ *выдѣленіемъ* тепла. Дѣло въ томъ, что нейтрализацію этой кислоты ѣдимымъ натромъ можно представлять собою такъ, какъ будто бы кислота сперва распадается на іоны, а затѣмъ водородный іонъ соединяется съ гидроксильнымъ іономъ ѣдкаго натра, давая воду, тогда какъ іонъ фтора вмѣстѣ съ іономъ натрія продолжаютъ существовать на ряду другъ съ другомъ въ водномъ растворѣ, потому что фтористый натрій, какъ нейтральная соль, въ водномъ растворѣ въ значительной степени распадается на іоны (стр. 241). Общее выдѣленіе тепла составляетъ, слѣдовательно, изъ теплоты распаденія фтористаго водорода и теплоты образованія воды изъ іоновъ водорода и гидроксила. Последняя реакція выдѣляетъ $57J$; избытокъ $68 - 57 = 11J$ представляетъ, такимъ образомъ, количество тепла, освобождающееся при распаденнй фтористаго водорода на іоны ¹⁾.

Если сравнить теплоты образованія галоидоводородныхъ кислотъ съ извѣстными химическими реакціями между ними и свободными галоидами, то оказывается, что здѣсь наступаютъ тѣ самыя реакціи, которыя связаны съ выдѣленіемъ тепла. Такъ, хлоръ вытѣсняетъ бромъ и іодъ изъ ихъ водородныхъ соединеній и при этомъ въ водномъ растворѣ освобождается $164 - 118 = 46J$ и $164 - 55 = 109J$. Очень близкими оказываются соотвѣтственныя выдѣленія тепла для растворенныхъ солей галоидовъ, такъ какъ теплота нейтрализаціи трехъ кислотъ большинствомъ основаній одинакова и этимъ устраняется ея вліяніе.

* Подобныя отношенія можно наблюдать неоднократно; они привели къ тому взгляду, что по знаку „тепловаго эффекта“ (подъ этимъ пуэжно

¹⁾ Это число даетъ не полную величину для одного мола, но лишь часть ея, потому что какъ фтористоводородная кислота нѣсколько диссоциировала, такъ и фтористый натръ заключаетъ въ себѣ небольшую часть недиссоциированной соли. Это обстоятельство нѣсколько уменьшаетъ числовую величину результата, по не общій его характеръ.

разумѣть какъ выдѣленіе, такъ и поглощеніе тепла) можно заранѣе рассчитать смыслъ соответствующей химической реакціи. Такое положеніе заключало бы въ себѣ предположеніе, что происходятъ могутъ только такіе химическіе процессы, которые выдѣляютъ теплоту.

* Хотя, дѣйствительно, большинство извѣстныхъ химическихъ процессовъ происходитъ съ выдѣленіемъ тепла, однако, извѣстно не малое число такихъ, при которыхъ, наоборотъ, поглощается теплота, такъ что реагирующія вещества самопроизвольно охлаждаются. Попытки свести поглощеніе тепла при такихъ процессахъ на вторичныя реакціи или физическія измѣненія состоянія являются неудачными, потому что различіе между первичными и вторичными реакціями въ такой же степени произвольно, какъ между физическими и химическими измѣненіями состоянія. Напротивъ, необходимо заключать, что такого положенія высказать нельзя, потому что оно опровергается фактами.

* Если вспомнимъ сдѣланныя на стр. 205 объясненія, то увидимъ, что для химической реакціи рѣшающее значеніе имѣетъ различіе въ *свободной энергіи*. Но различіями теплоты образованія измѣняются не *свободной*, а *полной энергіи*. Поэтому на основаніи однихъ чиселъ нельзя непосредственно сдѣлать заключенія относительно другихъ.

* Между тѣмъ вообще различія между свободной и полной энергіей не очень велики, поскольку удалось ихъ измѣрить. Поэтому можно заключить съ нѣкоторой вѣроятностью, что въ тѣхъ случаяхъ, когда обнаруживаются значительныя различія полной энергіи, соответствующія различія свободной энергіи будутъ имѣть хотя и не тождественное значеніе, то все же тождественные знаки, и при такомъ условіи, разумѣется, на основаніи знака теплоты реакціи можно заключить относительно смысла реакціи. Въ тѣхъ же случаяхъ, когда теплота реакціи незначительна, заключеніе оказывается сомнительнымъ.

* Одинъ случай, въ которомъ реакція происходитъ самостоятельно съ потребленіемъ тепла, мы сейчасъ же можемъ рассмотреть на основаніи таблицы, приведенной на стр. 245. Если къ раствору фтористаго натра прибавить раствора соляной кислоты, то происходитъ поглощеніе тепла $10J$. Оно зависитъ отъ того, что при этомъ встрѣчаются іоны фтористоводородной кислоты, іонъ-фторъ и іонъ-водородъ. А фтористоводородная кислота въ растворѣ слабо распадается; ея іоны, следовательно, должны соединяться, если гдѣ-либо они встрѣчаются вмѣстѣ. Но это соединеніе связано съ *поглощеніемъ* тепла, потому что при распаденіи фтористоводородной кислоты на ея іоны, какъ мы видѣли, выдѣляется теплота. Такъ какъ прочіе іоны, именно хлоръ-іонъ и натрій-іонъ, при опытѣ остаются безъ измѣненія, то другихъ причинъ для теплого эффекта не оказывается и реакція совершается, какъ показываетъ также наблюденіе, съ охлажденіемъ.

* Такъ какъ при этомъ процессѣ образуется, главнымъ образомъ, недиссоциирующая фтористоводородная кислота, то прежде его понимали такимъ образомъ, что будто бы „болѣе слабая фтористоводородная кислота вытѣсняется изъ ея соединенія съ натріемъ болѣе сильной соляной кислотой“. Какъ показываетъ предшествующее разсужденіе, дѣйствующая причина лежитъ собственно не въ соляной кислотѣ, а

въ плавиковой, незначительная диссоціація которой обуславливаетъ процессъ. Конечно, процессъ можетъ происходить только въ присутствіи „сильной“ кислоты, потому что таковой является кислота, которая въ большей своей части распадается на іоны; слѣдовательно, она должна доставлять только потребное количество водороднаго іона.

ГЛАВА ДВѢНАДЦАТАЯ.

Сѣра и ея соединенія.

А. Сѣра.

Общія свѣдѣнія. Твердое, желтаго цвѣта, легко плавящееся и горючее вещество, хорошо извѣстное подъ именемъ сѣры, представляетъ собой элементъ почти въ чистомъ состояніи. Въ природѣ оно довольно широко распространено въ видѣ удлиненныхъ, октаэдрическихъ кристалловъ медоваго цвѣта. Нахожденіе сѣры въ особенности связано съ вулканическими явленіями. Въ теченіе долгаго времени Сицилія доставляла въ Европу все потребное количество сѣры; въ настоящее время, кромѣ того, громадные массы свободной сѣры добываются изъ сѣрнистыхъ соединеній, чрезвычайно обильно распространенныхъ въ природѣ.

Формы сѣры. Продажная сѣра является въ видѣ палочекъ (черепокъ), которыя имѣютъ такой видъ потому, что расплавленную сѣру выливаютъ въ деревянные формы и оставляютъ въ нихъ застывать. Если разбить палочку сѣры, то внутри ея часто можно найти полости, усѣяныя кристаллами, которые не имѣютъ ничего общаго по формѣ съ природной сѣрой, потому что образуютъ косые призматическія формы, не похожія на октаэдры природной сѣры. Между тѣмъ при болѣе тщательномъ изслѣдованіи они оказываются псевдоромбоэдами, т.-е. образованіями, которыя имѣютъ указанную кристаллическую форму лишь по внѣшнему виду, но не по ихъ внутреннимъ свойствамъ.

Сѣра способна принимать нѣсколько различныхъ твердыхъ формъ. Если заставить сѣру кристаллизоваться при температурѣ около или выше 100° , то она образуетъ называемыя косые призмы; если же кристаллизуютъ ее при низкихъ температурахъ, то она является въ тѣхъ же самыхъ октаэдрическихъ формахъ, какъ и встрѣчающаяся въ природѣ сѣра.

Кристаллизацію изъ расплавленнаго состоянія легко можно наблюдать, если довольно значительное количество сѣры, скажемъ, 1 килограммъ, расплавить при слабомъ нагреваніи; плавленіе начинается при 120° ; при охлажденіи сѣры скорѣе всего падаетъ температура у стѣнокъ сосуда и на поверхности. Въ этихъ мѣстахъ образуются кристаллы, которые врастаютъ во внутреннюю жидкую часть. Если спустя нѣкоторое время пробить твердую корку сѣры и вылить жидкую часть,

то ясно обнаруживаются образованные кристаллы, а разбивши массу сѣры, можно найти ихъ въ большомъ количествѣ.

Вскорѣ послѣ того, какъ эти кристаллы получены, они бываютъ янтарно-желтого цвѣта, и ихъ удается слегка сгибать, не разламывая. На слѣдующій день видъ кристалловъ существенно измѣняется, они принимаютъ лимонно-желтый цвѣтъ, обыкновенной черенковой сѣры и становятся хрупкими.

Кристаллизація изъ раствора. Если, съ другой стороны, растворить сѣру въ подходящемъ растворителѣ, лучше всего въ сѣрнистомъ углеродѣ (стр. 227) и оставить жидкость испаряться, то также выдѣляется кристаллическая сѣра; однако, она имѣетъ октаэдрическія формы природной сѣры и не измѣняется, если сохранять ее при комнатной температурѣ.

Но если нагрѣть октаэдрическую сѣру (природную или искусственно полученную) до температуры выше 100° , не давая ей плавиться, то она также тускнѣетъ и становится хрупкой.

Области устойчивости. Эти явленія зависятъ отъ того, что каждой изъ двухъ формъ сѣры соответствуетъ извѣстная область температуры, въ которой одна является устойчивой, тогда какъ другая оказывается здѣсь неустойчивой и превращается въ первую форму. Область октаэдрической сѣры лежитъ при низкихъ температурахъ, считая до 98° , область призматической сѣры — между 98° и 120° — точкой плавленія сѣры. Призматическая сѣра неустойчива ниже 98° и превращается въ октаэдрическую; октаэдрическая, неустойчива выше 98° и превращается въ призматическую.

Эти отношенія обнаруживаютъ весьма большое сходство съ взаимнымъ превращеніемъ льда и воды или вообще съ плавленіемъ и затвердѣваніемъ вещества. Какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ имѣется температура, выше которой устойчива только одна форма и ниже которой устойчива только другая. Поэтому при переходѣ границы одна форма превращается въ другую, и только при одной температурѣ могутъ существовать одновременно обѣ формы.

Вліяніе давленія на точку превращенія. Предположимъ, что въ данномъ случаѣ мы имѣемъ дѣло съ однимъ веществомъ, тогда, согласно закону фазъ (стр. 167), мы можемъ ожидать, что есть только одна температура и одно давленіе, при которыхъ могутъ существовать три фазы. Эти фазы при 98° представлены октаэдрической сѣрой, призматической сѣрой и парами сѣры. Если предоставить свободный выходъ пару, въ присутствіи котораго *устанавливается* опредѣленное, весьма незначительное давленіе, то температура равновѣсія двухъ формъ сѣры измѣняется съ измѣненіемъ давленія. А именно температура превращенія повышается отъ давленія, потому что призматическая сѣра занимаетъ большій объемъ, чѣмъ октаэдрическая. Между тѣмъ, подобно льду и водѣ (стр. 128), требуется очень большое давленіе, чтобы вызвать незначительное перемѣщеніе температуры равновѣсія. Въ остальномъ обѣ формы сѣры относятся, какъ два самостоятельныхъ вещества. Не только ихъ кристаллическія формы, но и плотность, светопреломленіе, точка плавленія и иныя другія свойства оказываются раз-

личными. Плотность призматической сѣры — 1,96, октаэдрической сѣры — 2,07.

Погуслившіе призматическіе кристаллы, полученные изъ расплавленной сѣры, имѣютъ плотность октаэдрической формы — 2,07; это — лучшее доказательство того, что кристаллы дѣйствительно превратились въ октаэдрическую сѣру. Обратное наблюдается при превращеніи октаэдрической сѣры отъ нагреванія.

Подобно тому, какъ вода можетъ охлаждаться ниже 0° , не застывая въ ледъ, точно такъ же можно переходить въ ту и другую сторону и температуру превращенія двухъ формъ сѣры. Если быстро нагревать октаэдрическую сѣру, то она плавится уже при 115° , что отвѣчаетъ ея истинной точкѣ плавленія. Напротивъ, если нагревать медленно, такъ чтобы сѣра имѣла время для превращенія, то плавленіе наблюдается при 120° , что соответствуетъ точкѣ плавленія призматической сѣры.

Энантіотропія и монотропія. Сравнивая указанные здѣсь отношенія двухъ формъ сѣры съ тѣмъ, что мы видѣли у двухъ соединеній хлористаго іода (стр. 233), находимъ существенную разницу. Въ то время, какъ у хлористаго іода устойчивой оказывалась только одна форма, а другая — неустойчивой, у сѣры обѣ формы устойчивы, каждая въ своей области температуры, и обѣ неустойчивы въ другой области температуры.

Различіе лежитъ въ томъ, что у сѣры точка плавленія менееплавкой формы лежитъ *выше* температуры превращенія, гдѣ обѣ формы измѣняютъ свою устойчивость, между тѣмъ какъ неустойчивая форма хлористаго іода плавится уже раньше, чѣмъ достигается температура превращенія.

Вещества, вродѣ хлористаго іода, которыя могутъ превращаться только въ одномъ смыслѣ, называютъ *монотропными*, а вещества, которыя, подобно сѣрѣ, могутъ превращаться въ обонхъ смыслахъ, *энантіотропными*.

Другія формы сѣры. Если быстро охладить небольшое количество сильно нагрѣтой сѣры, то можно получить другія кристаллическія формы сѣры, отличающіяся отъ двухъ описанныхъ по своему виду и другимъ свойствамъ. Впрочемъ, всѣ онѣ, въ противоположность октаэдрической, равно какъ и призматической сѣрѣ, оказываются неустойчивыми и, смотря по температурѣ, превращаются въ ту или другую изъ названныхъ двухъ формъ. Слѣдовательно, по отношенію къ этимъ формамъ сѣра является монотропной.

Здѣсь нѣтъ надобности болѣе подробно описывать эти формы, потому что онѣ встрѣчаются лишь рѣдко и имѣютъ совершенно временное существованіе.

Далѣе, сѣра издавна была извѣстна еще въ видѣ *спрнаго чиста* и *спрнаго молока*. Эти два видоизмѣненія сѣры не представляютъ особенныхъ формъ въ научномъ смыслѣ, но лишь своеобразныя формы мелко раздробленной сѣры и состоятъ болѣею частью изъ октаэдрической сѣры, по крайней мѣрѣ, послѣ болѣе или менѣе продолжительнаго сохраненія.

Сѣрый цвѣтъ получается при перегонкѣ сѣры, которой она подвергается съ цѣлю очистки (стр. 268). Пары сѣры сначала осаждаются въ видѣ мелкихъ кристалликовъ въ холодильной камерѣ, и получается желтый порошокъ сѣры, называемый со временемъ алхимиковъ сѣристымъ цвѣтомъ. Между прочимъ, порошокъ заключаетъ въ себѣ почти всегда незначительныя количества аморфной сѣры.

Подъ названіемъ *сѣрнаго молока* обозначаютъ весьма тонко раздробленную сѣру, которая осаждается при извѣстныхъ реакціяхъ въ водномъ растворѣ. Эти процессы будутъ описаны поздѣе. При этомъ получается сѣра въ видѣ такого тонкаго порошка, что ея желтый цвѣтъ становится почти незамѣтнымъ вслѣдствіе отраженія только бѣлаго свѣта съ поверхности (стр. 13). Благодаря такому тонко раздробленному состоянію и соотвѣтственно большой поверхности, эта форма сѣры легче подвергается химическимъ измѣненіямъ, на чемъ основывается примѣненіе сѣрнаго молока въ медицинѣ. Химически сѣрное молоко ничѣмъ не отличается отъ обыкновенной сѣры.

Жидкая сѣра. Возвращаемся теперь къ свойствамъ сѣры. Какъ было указано, призматическая сѣра плавится при 120° ; при этомъ она превращается въ ярко-желтую подвижную жидкость, при охлажденіи тотчасъ же застывающую въ призматическую сѣру. Между тѣмъ въ малыхъ капляхъ и въ отсутствіи зародышей твердой сѣры удается сильно переохлаждать жидкую сѣру. Тогда она обнаруживаетъ свойства, совершенно сходныя съ свойствами переохлажденной воды.

Если расплавленную сѣру нагревать еще выше, то наблюдаются весьма замѣчательныя явленія. Между тѣмъ какъ вообще жидкости при повышеніи температуры пріобрѣтаютъ все меньшее и меньшее внутреннее треніе, жидкая сѣра обнаруживаетъ обратное отношеніе. Она становится болѣе вязкой по мѣрѣ поднятія температуры; вмѣстѣ съ тѣмъ она темнѣетъ и при 250° переходитъ въ темно-красную массу, столь густую, что можно опрокинуть сосудъ, не выливая сѣры. Затѣмъ при дальнѣйшемъ нагреваніи масса снова разжижается, не теряя, впрочемъ, своего темнаго цвѣта. При 450° сѣра снова становится очень жидкой и начинаетъ кипѣть, превращаясь въ красно-бурныя пары.

Нагрѣтая сѣра, при медленномъ охлажденіи, снова проходитъ всѣ указанныя состоянія въ обратномъ порядкѣ: сначала густѣетъ, затѣмъ снова разжижается и желтѣетъ, и, наконецъ, застываетъ въ призматическіе кристаллы.

Аморфная сѣра. Совершенно иначе относится сильно нагрѣтая сѣра, если ее быстро охладить, выливая, скажемъ, въ холодную воду. Она пріобрѣтаетъ вязкость, подобно каучуку или смолѣ, и называется *аморфной сѣрой*.

Обозначеніе говоритъ, что сѣра въ этой формѣ некристаллична, хотя до извѣстной степени обнаруживаетъ свойства твердаго тѣла. Съ другой стороны ее можно разсматривать, какъ жидкость съ весьма большимъ внутреннимъ треніемъ. Такой взглядъ основывается на томъ, что аморфное твердое тѣло при нагреваніи обнаруживаетъ *постепенный* переходъ въ жидкое состояніе; не удается наблюдать какой-либо опредѣленной точки плавленія, но постепенно уменьшается внутреннее

твеніе, равно какъ измѣняются все другія свойства непрерывно, пока не получается жидкость съ своими характерными свойствами.

Превращенія. Аморфная, тягучая сѣра не остается въ этомъ состояніи при обыкновенной температурѣ. Черезъ нѣсколько дней, иногда даже лишь спустя долгое время она превращается въ непрозрачную, хрупкую массу, которая по своей плотности оказывается октаэдрической сѣрой.

Отсюда приходится заключить, что аморфная сѣра при обыкновенной температурѣ представляетъ болѣе неустойчивую форму, чѣмъ октаэдрическая. Дѣйствительно, послѣдняя оказывается единственной формой сѣры, устойчивой при обыкновенной комнатной температурѣ; все другія формы, которыхъ существуетъ еще нѣсколько, кромѣ названныхъ, съ теченіемъ времени превращаются въ октаэдрическую сѣру; поэтому она является также единственной формой сѣры, встречающейся въ природѣ.

Тотъ фактъ, что быстро охлаждаемая сѣра не сразу переходитъ въ форму, устойчивую при данной температурѣ, но сперва образуетъ болѣе неустойчивую, представляетъ частный случай общаго закона, по которому при измѣненіяхъ состоянія обыкновенно получаются сначала самыя неустойчивыя формы, вообще возможныя при данныхъ условіяхъ (стр. 204). Эти первоначальныя формы поздѣе превращаются въ болѣе устойчивыя (если имѣется для этого возможность); скорость этого превращенія весьма различна и можетъ продолжаться отъ долей секунды до цѣлыхъ годовъ и столѣтій. Описанныя измѣненія свойствъ жидкой сѣры въ зависимости отъ температуры приводятъ къ заключенію, что сѣра одинаково какъ въ твердомъ, такъ и въ жидкомъ состояніи можетъ принимать различныя аллотропныя формы. Впрочемъ, до сихъ поръ не удавалось получить въ чистомъ видѣ и изучить эти формы.

* **Опыты.** Благодаря разнообразію своихъ формъ, сѣра особенно пригодна для изученія взаимныхъ отношеній и состояній устойчивости у различныхъ формъ одного и того же вещества. Въ поучительной формѣ можно наблюдать такія отношенія, если кусоочекъ сѣры сплавить въ трубочкѣ около 2 ст. ширины, изъ которой удаленъ воздухъ и которая загнѣтъ валашиа.

Если нагрѣть немного то мѣсто, гдѣ находится сѣра, она испаряется и на болѣе холодныхъ мѣстахъ осаждаются капельки сѣры (но кристаллы), хотя температура здѣсь гораздо ниже точки затвердѣванія сѣры. Слѣдовательно, получается сначала болѣе неустойчивая жидкая форма.

Если оставить трубочку въ такомъ положеніи на нѣсколько часовъ и изслѣдовать съ помощью лупы налетъ, состоящій изъ капелекъ, то оказывается слѣдующее. Многo капелекъ осталось еще жидкими, что легко замѣтить по ихъ прозрачности; другія застыли въ кристаллы. Тамъ, гдѣ образовался одинъ кристалликъ, онъ вскорѣ окружается прозрачною зоной, такъ какъ ближайшія капельки исчезаютъ. Это зависитъ отъ того, что давленіе пара кристаллической сѣры меньше, чѣмъ жидкой, при той же температурѣ. Дѣло въ томъ, что кристаллическая форма представляетъ болѣе устойчивую изъ двухъ, и, согласно приве-

деннымъ на стр. 138 разсужденіямъ, должна имѣть также меньшую упругость пара. Благодаря этому, сѣра изъ капелекъ перегоняется къ кристаллу, и такимъ образомъ она исчезаетъ изъ окружающей сферы.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ, въ трубочкѣ находятъ также еще другія области, гдѣ нѣтъ кристалловъ, но гдѣ все-таки одинаково происходитъ образованіе зонъ. Исслѣдуя ближе такое мѣсто, находятъ, что центръ зоны занятъ каплей, болѣе крупной, чѣмъ окружающія капли. На основаніи сейчасъ примѣненнаго способа заключенія необходимо слѣдуетъ, что болѣе крупныя капли сѣры обладаютъ меньшей упругостью пара, нежели мелкія. Это также вѣрно и вытекаетъ изъ совершенно тѣхъ же разсужденій.

Именно, если привести въ соприкосновеніе двѣ капли, то онѣ соединяются съ нѣкоторой силой, образуя одну каплю. Это соединеніе происходитъ влѣдствіе поперхностнаго натяженія жидкостей, въ силу котораго жидкость стремится принять форму съ возможно меньшей свободной поверхностью. Въ большихъ массахъ жидкости это натяженіе относительно не велико въ сравненіи съ дѣйствіемъ силы тяжести, тогда какъ въ меньшихъ, оно беретъ перевѣсъ и обуславливаетъ шаровидную форму капли.

Поверхность же одного шарика, образующагося при сліяніи двухъ капель, меньше, чѣмъ сумма поверхностей двухъ первоначальныхъ капель. Такъ какъ поперхностное натяженіе стремится уменьшать поверхность, то, другими словами, оно стремится образовать одну большую каплю изъ нѣсколькихъ малыхъ. Это стремленіе проявляется въ какомъ угодно видѣ, лишь бы только могла достигаться цѣль; а такъ какъ это можетъ осуществляться также путемъ дестилляціи, то причина дестилляціи, разница упругости пара, должна дѣйствовать въ такомъ смыслѣ, чтобы удовлетворялось стремленіе. Поэтому упругость пара въ малыхъ капляхъ должна быть больше, чѣмъ въ большихъ, какъ это и выходитъ на основаніи опыта.

Если оставить спокойно лежать довольно долгое время трубочку, въ которой имѣются въ различныхъ мѣстахъ налеты жидкой и твердой сѣры, то всѣ налеты исчезаютъ и въ прозрачной трубочкѣ оказывается только одинъ массивный кусокъ; такимъ образомъ вся сѣра перегналась въ одинъ большой кусокъ. Причина опять та же самая, потому что и у твердыхъ веществъ существуетъ поперхностное натяженіе и соотвѣтственно этому стремленіе образовать возможно меньшую поверхность или возможно большій кусокъ.

Совершенно тѣ же разсужденія, что и для упругости пара, приложимы къ растворимости. Если стеклянную пластинку, напримѣръ, предметное стекло для микроскопированія, поддержать надъ нагрѣтой сѣрой, пока на ней не образуется налетъ, и помѣстить на нее каплю воды (или глицерина во избѣжаніе испаренія), а сверху наложить покрывное стекло, то наблюдаются совершенно тѣ же самыя явленія—образованіе зонъ и уничтоженіе неустойчивыхъ формъ болѣе устойчивыми. Опытъ служить одновременно для доказательства растворимости сѣры въ этихъ жидкостяхъ, которая настолько мала, что инымъ путемъ нельзя ее ни наблюдать, ни измѣрять.

Примѣняя эти разсужденія къ превращеніямъ октаэдрической и призматической сѣры, приходимъ къ слѣдующему заключенію. Растворимость перной въ какомъ-нибудь растворителѣ при температурахъ до 98° должна быть меньше, а при температурахъ выше 98° — больше, чѣмъ растворимость призматической сѣры. Слѣдовательно, при 98° , въ точкѣ превращенія, она должна быть равна для обѣихъ формъ. Все это подтверждено опытомъ.

Такъ какъ разсужденія, на которыхъ основываются эти заключенія, имѣютъ общее значеніе, то относительно всѣхъ аллотропическихъ формъ можно высказать правило, по которому неустойчивыя формы должны быть болѣе растворимы, чѣмъ устойчивыя, и что въ точкѣ превращенія растворимость должна быть одинаковой. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ неудобно наблюдать превращенія, изъ этого общаго закона можно сдѣлать полезное примѣненіе.

Пары сѣры. Сѣра и изъ формъ пара обнаруживаетъ такое же разнообразіе своихъ состояній, какъ и твердая, и жидкая. При температурахъ около точки кипѣнія нормальный вѣсъ паровъ сѣры равенъ около 220; по мѣрѣ повышенія температуры нормальный вѣсъ уменьшается и при 1000° падаетъ до 64. При еще болѣе высокихъ температурахъ удерживается эта величина. Приведенныя данныя относятся къ атмосферному давленію, при изслѣдованіи паровъ сѣры подъ меньшими давленіями, оказывается, что при равныхъ температурахъ нормальный вѣсъ ихъ тѣмъ меньше, чѣмъ меньше давленіе. И здѣсь измѣненіе прекращается, разъ только нормальный вѣсъ достигъ величины 64. Слѣдовательно, пары сѣры не подчиняются ни закону Воля, ни закону Рой-Люссака, и только когда нормальный вѣсъ ихъ достигаетъ 64, пары сѣры ведутъ себя согласно этимъ законамъ.

Мы видѣли уже подобный случай при іодѣ (стр. 226) и то же самое толкованіе можемъ примѣнить и здѣсь: пары сѣры существуютъ въ нѣсколькихъ формахъ, различнаго молекулярнаго вѣса. Такъ какъ соединительный вѣсъ сѣры равенъ 32, то при очень высокой температурѣ и маломъ давленіи постояннымъ парамъ принадлежитъ формула S_2 . Что же касается болѣе плотной формы, то этотъ случай оказывается сложнѣе, чѣмъ у іода, вследствие того, что здѣсь неизвѣстна область, въ которой плотность была бы постоянной. Уже при точкѣ кипѣнія сѣры мы находимся въ области измѣнчивой плотности пара. Такъ какъ наибольшее наблюдаемое значеніе плотности составляетъ 230, то мы можемъ лишь заключить, что паръ съ большой плотностью заключаетъ въ себѣ болѣе чѣмъ шесть соединительныхъ вѣсовъ или что въ его формулѣ S_n во всякомъ случаѣ $n > 6$.

На основаніи измѣреній нормального вѣса *растворенной* сѣры, въ различныхъ растворителяхъ (сравн. стр. 158), получена формула S_8 . Слѣдовательно, съ нѣкоторой нѣроятностью можно принять, что и самый плотный паръ сѣры имѣетъ ту же формулу S_8 и что паръ съ измѣняющейся плотностью состоитъ изъ смѣси S_2 и S_8 . Впрочемъ, не исключается возможность, что, кромѣ того, имѣются еще и другія формы паровъ сѣры S_n , гдѣ n целое число въ предѣлахъ между S_2 и S_8 .

Въ связи съ изложеннымъ на стр. 226 закономъ необходимо допустить, что при уменьшенія давленія менѣе плотная форма пара S_2 образуется на счетъ болѣе плотной S_3 . Изъ того, что это превращеніе вызывается также повышеніемъ температуры, слѣдуетъ заключить, что превращеніе S_3 въ S_2 происходитъ съ поглощеніемъ тепла.

Очищеніе сѣры. Измѣненіями сѣры пользуются для приготовленія ея въ чистомъ видѣ. Въ томъ видѣ, въ какомъ сѣра находится въ природѣ, она обыкновенно бываетъ смѣшана съ другими минералами, глиной и пескомъ. Въ Сициліи складываютъ куски сырой сѣры въ кучу, въ которой имѣются отдушины, подобно костру для выжиганія древеснаго угля, и зажигаютъ. Отъ развивающейся теплоты сѣра плавится и вытекаетъ въ довольно чистомъ состояніи, тогда какъ трудноплавкія примѣси остаются на мѣстѣ. Способъ обуславливаетъ нѣкоторую потерю сѣры, благодаря сгоранію нѣкоторой ея части; однако, это оказывается самымъ дешевымъ средствомъ для полученія теплоты, необходимой для выплавки сѣры.

Для того, чтобы совершенно освободить полученную чистую сѣру отъ всѣхъ летучихъ примѣсей, ее *перегоняютъ*. Это дѣлается въ желѣзныхъ ретортахъ. Пары проводятся въ большія камеры, окурженныя каменными стѣнками. При началѣ перегонки камеры бываютъ холодными и пары сѣры сгущаются въ видѣ муки, состоящей изъ мелкихъ частичекъ сѣры. Первое время частички оказываются аморфными (см. стр. 251), но скоро въ большей части переходятъ въ кристаллическое состояніе. Мука отчасти собирается и идетъ въ продажу подъ названіемъ *сѣрной цвѣта* (стр. 250). При продолжительной перегонкѣ температура въ камерѣ поднимается выше 120° и тогда въ ней скопится жидкая сѣра.

Черезъ отверстие въ полу камеры жидкую сѣру можно спускать, и разливать въ деревянныя формы, въ которыхъ она застываетъ въ формѣ извѣстныхъ округлыхъ палочекъ *черной сѣры*.

* В. К р и с т а л л ы .

Общія понятія. Двѣ извѣстныя формы твердой сѣры, кромѣ своей плотности и другихъ свойствъ, весьма существенно отличаются по формѣ своихъ *кристалловъ*, и поэтому является общій вопросъ относительно законовъ этого свойства. Этотъ вопросъ имѣетъ тѣмъ болѣе важное значеніе, что кристаллическая форма оказывается свойствомъ почти всѣхъ твердыхъ веществъ, и имѣетъ существенное значеніе при ихъ описаніи и распознаваніи.

Прежде всего мы различаемъ два твердыхъ состоянія, *аморфное* или не имѣющее строгія, и *кристаллическое* или имѣющее строгіе. Но такъ какъ извѣстная форма можетъ какъ угодно измѣняться, то необходимо является вопросъ относительно болѣе общаго признака, по которому различаются оба состоянія.

Сущность кристаллическаго строгія лежитъ именно въ томъ, что свойства кристаллическихъ тѣлъ обнаруживаютъ различія, въ зависимости отъ *направленія*. Имѣемъ мы, напримѣръ, стеклынный шарикъ и другой шарикъ изъ октаэдрической сѣры; они не одинаково от-

носятся къ нагрѣванію. Между тѣмъ какъ шарикъ изъ стекла остается шарикомъ и лишь нѣсколько увеличивается въ объемѣ, шарикъ изъ сѣры при нагрѣваніи переходитъ въ эллипсоидъ, оси котораго имѣютъ вполне определенное простое отношеніе къ формѣ кристалла, изъ котораго былъ вырѣзанъ шарикъ.

Другой примѣръ представляетъ теплопроводность. Если стеклянную пластинку покрыть воскомъ и поставить на нее остріе нагрѣтаго металлическаго конуса, тогда воскъ плавится въ видѣ круга, потому что теплота одинаково быстро распространяется по всемъ направленіямъ. Если тотъ же самый опытъ произвести на пластинкѣ изъ кристалла, тогда, вмѣсто круга, оказывается эллипсоидъ, оси котораго, смотря по положенію пластинки въ первоначальномъ кристаллѣ, обнаруживаютъ различное отношеніе длины, а также сохраняютъ определенное отношеніе къ формѣ кристалла.

Виды кристалловъ. Обыкновенно съ словомъ *кристаллъ* связывается представленіе прежде всего о правильныхъ формахъ, которыя принимаютъ вещества при переходѣ въ твердое состояніе и которыя

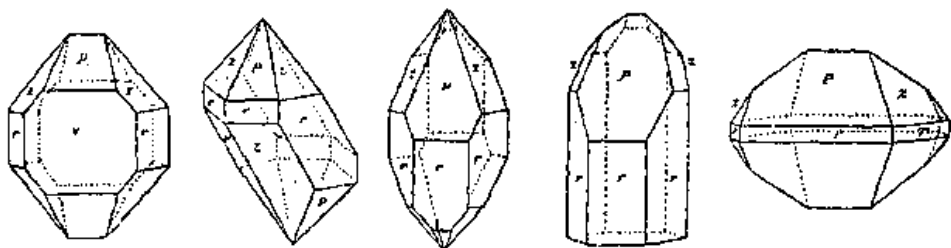


Рис. 77.

такъ часто можно наблюдать въ удивительной красотѣ твердыхъ тѣлъ, образовавшихся въ природѣ. Разсмотрѣнные сейчасъ примѣры доказываютъ, что у этихъ формъ дѣло идетъ лишь объ определенномъ проявленіи гораздо болѣе широкой законности. Формы являютъ только выраженіемъ того общаго факта, что въ кристаллахъ всѣ свойства, которыя могутъ быть приведены въ связь съ направленіемъ въ пространствѣ, измѣняются закономерно съ этимъ направленіемъ. Изъ числа свойствъ, которыя принимаются здѣсь во вниманіе, конечно, высшее ограниченіе оказывается самымъ важнымъ, потому что, съ одной стороны, оно прежде всего доступно наблюденію, съ другой — оно представляетъ весьма большое разнообразіе, какое только здѣсь вообще возможно.

Формы кристалловъ имѣютъ то общее свойство, что они ограничиваются исключительно плоскими поверхностями. Но если разсмотрѣть группу одновременно образовавшихся кристалловъ одного и того же вещества, на примѣръ, друзу горнаго хрустала, то сейчасъ же замѣтимъ, что отдѣльные кристаллы имѣютъ крайне неодинаковый внѣшній видъ, потому что ограничивающія плоскости принимаютъ совершенно различныя очертанія. При всемъ томъ эти неодинаковые кристаллы (рис. 77) сохраняютъ известное родство формъ, которое сразу бросается въ глаза.

Болѣе тщательное изслѣдованіе показываетъ, что хотя очертаніе и величина изоскоостей, ограничивающихъ кристаллы, мѣняются, но что различныя кристаллы всегда можно сопоставить такимъ образомъ, что каждой плоскости одного соответствуетъ параллельная плоскость другого кристалла. Отсюда слѣдуетъ, что углы, подъ которыми пересекаются различныя соответственныя плоскости двухъ кристалловъ одного и того же вещества, всегда остаются одинаковыми. Благодаря тому, что та или другая плоскость образуется ближе или дальше отъ центра кристалла, получаются различныя взаимныя пересѣченія этихъ плоскостей, между тѣмъ какъ углы между ними остаются одинаковыми.

Далѣе, кристаллы уже при бѣгломъ разсмотрѣніи позволяютъ замѣтить, что они представляютъ собой образованія *симметричныя*. Подъ этимъ подразумѣвается, что въ кристаллахъ имѣются плоскости, подобныя другъ другу и повторяющіяся закономѣрнымъ образомъ. Такъ, напримѣръ, изображенные на стр. 115 кристаллики сѣнѣ обладаютъ такимъ свойствомъ, что каждый можно представить себѣ составленнымъ изъ трехъ одинаковыхъ частей, расположенныхъ вокругъ центра на разстояніи условъ въ 120° .

Симметрія кристалловъ. Всѣ закономѣрности можно въ настоящее время объяснить, исходя изъ понятій о симметріи.

Различаютъ три рода симметріи. Первый существуетъ между предметомъ и его зеркальнымъ изображеніемъ; плоскости, зеркала называютъ плоскостями симметріи системы.

Второй родъ симметріи получается, если предметъ повернуть вокругъ определенной оси на какой-нибудь уголъ, составляющій простую дробь полнаго вращенія, и повторять вращеніе, пока предметъ опять не придетъ въ свое первоначальное положеніе. Смотря по тому, какую часть полнаго вращенія $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{6}$ составляетъ этотъ уголъ, говорятъ объ оси симметріи 2, 3, 4 и 6 порядка (другія дѣленія, какъ 5, 7 или еще болѣе сложныя, невозможны у кристалловъ).

Третій родъ симметріи получается изъ комбинаціи двухъ только что описанныхъ черезъ *зеркальное изображеніе вращеній*. Если предметъ приведетъ въ ближайшее положеніе путемъ вращенія и, сверхъ того, путемъ зеркальнаго изображенія, такъ что черезъ нѣсколько повтореній этого процесса онъ снова приходитъ въ свое первоначальное положеніе, то такая система обладаетъ третьимъ родомъ симметріи. Для нанихъ послѣдующихъ разсужденій важны, въ сущности, два первыхъ — зеркальное изображеніе и вращеніе.

Примѣняя или комбинируя всевозможнымъ способомъ три вида симметріи, равно какъ два или одинъ изъ нихъ, мы получаемъ 32 различныхъ случая. Каждый изъ всѣхъ встрѣчающихся кристалловъ подходит къ какому-нибудь одному изъ этихъ случаевъ, такъ что, благодаря примѣненію принципа симметріи, получилась полная систематика всѣхъ возможныхъ кристаллическихъ формъ.

Семь кристаллическихъ системъ. Впрочемъ, мы не можемъ касаться всѣхъ этихъ случаевъ, по удовольствиюемся характеристикой семи наиболѣе обширныхъ группъ.

Кристаллы, не имѣющіе элементовъ симметріи, называются *триклинными*. Простѣйшая форма — косоугольный параллелепипедъ (рис. 78).

Кристаллы съ одной плоскостью симметріи называются *моноклинными*. Простѣйшая форма — параллелепипедъ съ четырьмя прямоугольными и двумя косоугольными боковыми плоскостями (рис. 79).

Кристаллы съ двумя взаимно-перпендикулярными плоскостями симметріи ¹⁾ называются *ромбическими*. Простѣйшая форма — прямоугольный параллелепипедъ (рис. 80).

Кристаллы съ осью симметріи 4-го порядка называются *квадратными*. Ихъ простѣйшая форма — прямоугольный параллелепипедъ съ квадратнымъ основаніемъ (рис. 81).

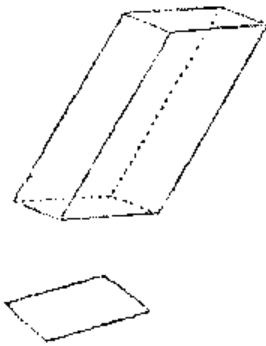


Рис. 78.



Рис. 79.



Рис. 80.

Кристаллы съ одной осью симметріи 3-го порядка называются *тригональными*. Простѣйшая ихъ форма — трехгранная прямая призма (рис. 82).

Кристаллы съ одной осью вращенія 6-го порядка называются *гексагональными*. Простѣйшая форма ихъ — шестигранная прямая призма (рис. 83).

Кристаллы съ тремя взаимно-перпендикулярными осями симметріи 2-го порядка, которыя, сверхъ того, тождественны между собой, называются *правильными*. Тождество нужно понимать такимъ образомъ, что кристаллъ представляетъ тотъ же самый видъ, если его повернуть такъ, чтобы его ось симметріи приняла положенія, которыя раньше занимались другими осями симметріи. Простѣйшая форма правильныхъ кристалловъ — кубъ (рис. 84).

¹⁾ Если двѣ плоскости симметріи не находятся во взаимно-перпендикулярномъ положеніи, то черезъ зеркальное изображеніе одной изъ нихъ въ другой получается третья плоскость симметріи, черезъ изображеніе ея получается слѣдующая и т. д. Поэтому, если не должно быть болѣе двухъ плоскостей симметріи, пересѣкающихся по прямой линіи, то эти плоскости будутъ взаимно-перпендикулярными.

Производныя формы. Помимо только-что названных простѣйшихъ формъ, существуетъ еще много другихъ, которыя можно произвести геометрически отъ названныхъ и которыя подчиняются законамъ симметріи, имѣющимъ значеніе для соответствующаго вида кристалловъ.



Рис. 81.

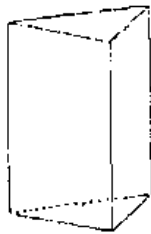


Рис. 82.



Рис. 83.



Рис. 84.



Однако, встрѣчающіяся здѣсь возможныя комбинаціи столь многочисленны, что въ этомъ мѣстѣ не могутъ быть разсматриваемы. Заслуживаютъ лишь упомянуть одинъ законъ, который наглядно объясняетъ взаимную связь формъ.

Представимъ себѣ, что дано очень много одинаковыхъ мелкихъ кристалловъ одной изъ вышеупомянутыхъ простѣйшихъ формъ; можно построить другія формы, если складывать ихъ въ правильномъ порядкѣ. Изъ однихъ мелкихъ кубиковъ можно, напримеръ, построить форму (рис. 85), называемую октаэдромъ. Для этого нужно только представить себѣ проходящія черезъ углы кубовъ новыя плоскости, которыя касаются этихъ угловъ или, что приводитъ къ одинаковому результату, вообразить кубы столь мелкими и многочисленными, что неровности выдающихся угловъ нельзя больше замѣтить.

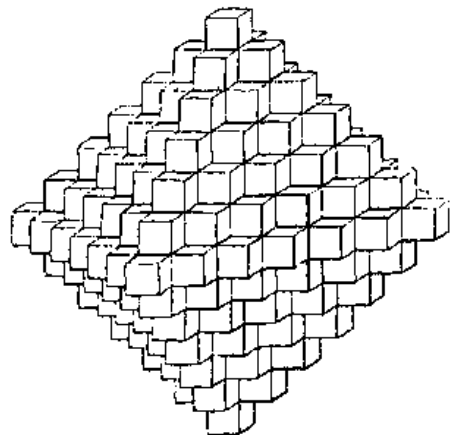


Рис. 85.

Искомый законъ говоритъ: *вся форма, которая встрѣчается у различныхъ кристалловъ какого-нибудь вещества, могутъ быть построены изъ мелкихъ кристалловъ простѣйшей формы отсѣянными образомъ и при сохраненіи условій симметріи.*

Этотъ законъ можетъ быть выраженъ еще весьма различнымъ образомъ математически. Сказаннаго достаточно для пониманія того, что кристаллическая форма даннаго вещества можетъ быть охарактеризована указаніемъ простѣйшей формы.

Другія свойства кристалловъ. Какъ уже было обращено вниманіе на стр. 256, всѣ свойства кристалловъ, которыя вообще могутъ находиться въ зависимости отъ направленія, распределяются закономерно. Поэтому является вопросъ, существуетъ ли связь между внѣшней формой кристалловъ и распределеніемъ другихъ его свойствъ?

Такая связь во всякомъ случаѣ существуетъ. Она можетъ быть вообще выражена въ такой формѣ: *симметрия въ распределеніи другихъ свойствъ всегда повторяется въ отношеніяхъ симметріи внѣшней формы.*

Возьмемъ, въ качествѣ примѣра, химическое явленіе, которое легко нагугаетъ у кристалловъ, содержащихъ въ себѣ воду, именно *вывѣтриваніе*. Оно состоитъ въ томъ, что въ отдѣльныхъ мѣстахъ кристалла испаряется вода и остается порошокъ болѣе бѣднаго водой соединенія, которое легко можно отличить отъ главной массы по измѣненію въ цвѣтѣ. Если процессъ вывѣтриванія обставить предосторожностями, которыя предупреждаютъ появленіе отдѣльныхъ пятенъ, то можно доказать, что области вывѣтриванія въ самомъ общемъ случаѣ имѣютъ форму шара или эллипсоида¹⁾. И притомъ по виду кристалла можно напередѣ сказать, какую форму будетъ имѣть фигура вывѣтриванія.

Если кристаллы—правильной системы, то фигура его вывѣтриванія всегда представляется шаръ. Дѣло въ томъ, что въ правильныхъ кристаллахъ существуютъ три взаимно-перпендикулярныя одинаковыя плоскости симметріи. Изъ указанныхъ формъ (шаръ и эллипсоидъ) шаръ представляетъ единственную форму, въ которой можно провести три взаимно-перпендикулярныя одинаковыя плоскости симметріи.

Кристаллы тригональной, квадратной и гексагональной системы имѣютъ одну ось симметріи, черезъ которую проходятъ три, четыре или шесть плоскостей симметріи. Эллипсоидъ, который можно раздѣлить такимъ образомъ симметрично, будетъ *однооснымъ*, т.-е. это будетъ эллипсоидъ, образующійся при вращеніи эллипса вокругъ одной изъ его осей. Эта ось вращенія должна совпадать съ осью симметріи кристалла, такъ какъ только такимъ образомъ можно раздѣлить эллипсоидъ соответствующими плоскостями симметріи на три, четыре и шесть тождественныхъ частей.

Напротивъ, нѣтъ никакой возможности по различію эллипсоидовъ вывѣтриванія отличить три,—четыре,—и гексагональные кристаллы. Дѣло въ томъ, что одноосный эллипсоидъ можетъ заключать въ себѣ сколько угодно плоскостей симметріи, проходящихъ черезъ его ось вращенія, и, такимъ образомъ, нельзя отличить, сколько имѣютъ плоскостей, три, четыре или шесть.

¹⁾ Наблюденію доступны, естественно, только части названныхъ формъ, именно ихъ поперечныя разрѣзы плоскостями, на которыхъ появляются пятна, а путемъ наблюденія пятенъ на различныхъ плоскостяхъ одного и того же кристалла можно построить цѣлую фигуру вывѣтриванія.

Помимо одноосного эллипсоида, есть еще трехосный; онъ получается отъ вращения эллипса вокругъ одной изъ его осей, если при этомъ другая ось во время вращения удлиняется или укорачивается такимъ образомъ, что ея конечныя точки (и одновременно всѣ другія точки эллипса) описываютъ не круги, но также эллипсы. Такая форма имѣетъ три плоскости симметріи, которыя опредѣляются осями производящихъ эллипсовъ и находятся во взаимно-перпендикулярномъ положеніи.

Такія отношенія симметріи оказываются у ромбическихъ кристалловъ. Такимъ образомъ, нужно ожидать, что фигуры вывѣтриванія ромбическихъ кристалловъ представлены трехосными эллипсоидами, плоскости симметріи которыхъ совпадаютъ съ плоскостями кристаллической формы. Опытъ вполне подтверждаетъ это заключеніе.

У моноклиническихъ кристалловъ существуетъ лишь одна плоскость симметріи. Слѣдовательно, по кристаллической формѣ можно опредѣлить только одну изъ трехъ плоскостей симметріи эллипсоида, а двѣ другія занимаютъ произвольное положеніе, т.-е. въ зависимости отъ природы кристалла, но не отъ его формы.

У триклиническихъ кристалловъ не имѣется плоскостей симметріи. Поэтому положеніе эллипсоида вывѣтриванія совершенно независимо отъ формы.

Обобщеніе. То, что сейчасъ было изложено относительно вывѣтриванія, приложимо ко многимъ другимъ свойствамъ кристалловъ, именно ко всѣмъ тѣмъ свойствамъ, распредѣленіе которыхъ въ кристаллѣ въ самомъ общемъ случаѣ представляется трехоснымъ эллипсоидомъ. Подъ это опредѣленіе подходятъ распространеніе свѣта, теплоты, электричества, измѣненія формы отъ всесторонняго давленія и еще нѣкоторыя другія. Изъ нихъ самое важное—распространеніе свѣта, потому что оптическія свойства кристалловъ были предметомъ весьма обстоятельнаго научнаго изслѣдованія и служатъ для распознаванія кристаллической системы въ тѣхъ случаяхъ, когда ее не удастся опредѣлить по внѣшней формѣ. Вообще можно сказать, что всякое оптическое явленіе въ кристаллѣ подчиняется сейчасъ изложеннымъ отношеніямъ симметріи и что на основаніи наблюдаемаго свойства симметріи какого-либо оптическаго явленія можно одѣлать заключеніе о кристаллической системѣ въ указанныхъ предѣлахъ.

С. Сѣроводородъ.

Соединенія сѣры. Сѣра можетъ соединяться почти со всѣми элементами, частью въ весьма различныхъ отношеніяхъ. Главнымъ образомъ, всѣ металлы даютъ сѣрнистыя соединенія, такъ-называемыя *сульфиды*, въ большинствѣ случаевъ аналогичныя по составу съ соответствующими кислородными соединеніями. Многія изъ нихъ въ изобиліи встрѣчаются въ природѣ и являются источниками для полученія металловъ, а также и самой сѣры.

Далѣе, съ водородомъ и кислородомъ сѣра образуетъ рядъ кислотъ и прежде всего сѣрную кислоту; ея соли, сѣрнокислыя соли или суль-

фаты, такъ же очень распространены въ природѣ и находятъ широкое примѣненіе въ техникѣ и медицинѣ.

Чтобы убѣдиться въ способности сѣры къ соединеніямъ, можно поставить слѣдующіе опыты: нагрѣтая на воздухѣ сѣра сгораетъ синимъ пламенемъ, давая кислородное соединеніе удлиннаго запаха, сѣрнистый ангидридъ. Смѣсь сѣры съ порошкомъ желѣза, въ отношеніи 4 къ 7, при незначительномъ нагрѣваніи, раскаливается докрасна, причемъ сѣра и желѣзо соединяются въ черную массу, похожую на плакъ, *стурнистое желѣзо*. Если сѣру нагрѣть въ пробиркѣ до кипѣнія и опустить въ пары полоску топкаго мѣднаго листа, то мѣдь, накаливаясь докрасна, соединяется съ сѣрой, давая соединеніе также чернаго цвѣта. Металлическая ртуть соединяется съ сѣрой уже при комнатной температурѣ. Если одну часть сѣры растереть въ ступкѣ нѣкоторое время съ шестью частями ртути, то происходитъ соединеніе, въ результатѣ чего получается сѣрнистая ртуть интенсивно чернаго цвѣта. Такимъ образомъ серебро соединяется съ сѣрой уже при обыкновенной температурѣ; въ карманѣ, въ которомъ находились сѣрные спички, — серебряныя монеты и другія серебряныя вещи быстро чернѣютъ, такъ какъ малыя количества имѣющейся сѣры соединяются съ серебромъ.

Сѣроводородъ. Подобно хлору, бромъ и іоду, сѣра можетъ соединяться съ водородомъ, образуя кислоту, которая носитъ названіе сѣроводородной кислоты или просто сѣроводорода. При обыкновенной температурѣ сѣроводородъ представляетъ газообразное вещество, которое давленіемъ и охлажденіемъ можно превратить въ жидкость, кипящую подъ атмосфернымъ давленіемъ при -64° .

Сѣроводородъ имѣетъ нормальный вѣсъ 34 и содержитъ 32 части сѣры и 2 части водорода. Такъ какъ соединительный вѣсъ сѣры 32, то формула сѣроводорода — H_2S . Въ отличіе отъ галогеноводородныхъ кислотъ сѣроводородъ содержитъ, слѣдовательно, *два* соединительныхъ вѣса водорода, изъ которыхъ оба замѣщаются металлами, и отсюда вытекаетъ существенное отличіе относительно способности этой кислоты къ соединеніямъ.

Двухосновныя кислоты. Если мы спросимъ, какія соединенія могутъ получаться при замѣщеніи водорода сѣроводородной кислоты металлами, напримеръ, натріемъ, то можно представить себѣ *два* различныя соли, смотря по тому, *одна* ли соединительный вѣсъ водорода замѣщается натріемъ, или *оба*. Мы можемъ ожидать соединенія съ формулами $NaHS$ и Na_2S . Дѣйствительно, оба соединенія извѣстны.

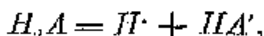
Въ отличіе отъ кислотъ, содержащихъ только одинъ соединительный вѣсъ водорода, способнаго замѣщаться, т.-е. могущихъ реагировать съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ основанія и давать одну соль и называемыхъ поэтому одноосновными кислотами, сѣроводородъ представляетъ собой *двухосновную кислоту*. Двухосновная кислота вообще содержитъ въ себѣ два соединительныхъ вѣса водорода, способнаго замѣщаться металлами.

Соли двухосновныхъ кислотъ, въ которыхъ оба водорода замѣщены металлами, называются *нейтральными* или *нормальными* солями. Соли, содержащія лишь одинъ соединительный вѣсъ металла на ряду

съ водородомъ и потому сохраняющія еще характерную составную часть кислотъ, именно водородъ, называются *кислыми солями*.

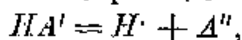
Первыя называютъ также *первичными*, вторыя — *вторичными* солями. Соединенія, заключающія HS , называютъ также *сульфидратами*; $NaHS$ есть сульфидратъ натрія.

Ионы двухосновныхъ кислотъ. Между тѣмъ какъ одноосновныя кислоты могутъ распадаться на іоны только по одному уравненію, у двухосновныхъ кислотъ возможны двѣ различныя реакціи, въ результатѣ которыхъ оказывается два различныхъ вида іоновъ. Распаденіе происходитъ, прежде всего по уравненію

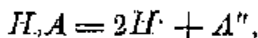


гдѣ A —двузначный аніонъ кислоты, т. е. образуется однозначный іонъ HA' вмѣстѣ съ водороднымъ іономъ. Этотъ процессъ вполне соответствуетъ обычной электролитической диссоціаціи одноосновныхъ кислотъ.

Но затѣмъ наступаетъ новая реакціи



причемъ однозначный аніонъ претерпѣваетъ дальнѣйшее разложеніе на водородный іонъ и двузначный аніонъ A'' . Реакціи



которую можно было бы считать за непосредственно наступающую, можетъ быть представлена, какъ результатъ двухъ послѣдовательныхъ процессовъ.

Соответственно этому водные растворы такихъ кислотъ содержать всегда два вида аніоновъ, и различныя кислоты отличаются по степени, въ которой происходитъ тотъ или другой процессъ.

Распаденіе двухосновной кислоты на ея іоны всегда начинается съ первой реакціи. Если кислота не очень сильна, то первый процессъ значительно преобладаетъ и вторая стадія диссоціаціи наступаетъ лишь въ весьма незначительной степени. Другими словами, такія кислоты относятся совершенно одинаково съ одноосновными, распадаясь на водородъ-іонъ и однозначный аніонъ.

Напротивъ, если кислота очень сильна, то іонъ HA' распадается далѣе на H^+ и A'' , и растворъ содержитъ преобладающимъ образомъ этотъ двузначный іонъ.

Растворъ кислой соли какой-нибудь *слабой* двухосновной кислоты, имѣющей формулу MHA , образуетъ іоны M' и HA' , и такъ какъ послѣдній лишь въ малой степени обладаетъ способностью къ диссоціаціи, то лишь незначительная часть іоновъ HA' распадается далѣе на A'' и H^+ . Поэтому кислая соль имѣетъ лишь слабо кислую реакцію и относится почти какъ нейтральная соль.

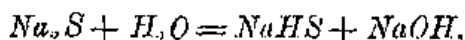
Если же имѣется кислая соль какой-нибудь *сильной* двухосновной кислоты, то сперва, правда, образуются іоны M' и HA' , но послѣдній распадается далѣе и образуетъ іоны H^+ и A'' . Растворъ такой соли содержитъ іоны A'' , M' и H^+ , т. е. водородный іонъ въ болѣе значительномъ количествѣ, и относится, главнымъ образомъ, какъ растворъ кислоты.

Примѣръ перваго случая представляетъ сѣроводородъ; примѣръ другаго случая мы скоро узнаемъ при сѣрной кислотѣ.

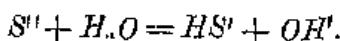
* При раствореніи нейтральной соли M_2A образуются непосредственно іоны $2M'$ и A'' , и у очень сильной кислоты на этомъ дѣло и оканчивается. У двухосновной кислоты, у которой вторая диссоціація лишь весьма позначительна, обнаруживается обратное дѣйствіе.

Такъ какъ іонъ A''' гораздо прочнѣе, чѣмъ іонъ A'' , то существуетъ стремленіе образовать первый на счетъ второго. Поэтому имѣющійся въ силу диссоціаціи воды въ небольшомъ количествѣ водородный іонъ увлекается для образованія этого іона согласно реакціи $A'' + H = HA'$. Вслѣдствіе этого, водородный іонъ потребляется и остается соответствующее количество гидроксильнаго іона. Это—процессъ, который очень сходенъ съ гидролизомъ солей слабыхъ одноосновныхъ кислотъ (стр. 242) и въ результатѣ котораго также получается, въ концѣ-концовъ, избытокъ гидроксильнаго іона. Въ силу этого, устанавливается основная реакція раствора; онъ окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ и даетъ малиновое окрашиваніе съ фенолфталеиномъ.

Соли сѣроводородной кислоты. Указанное различіе очень ясно наблюдается у сѣроводорода. Кислые соли его, напримѣръ, $NaHS$, въ водномъ растворѣ относятся къ лакмусу нейтрально, какъ нормальные соли, тогда какъ, напримѣръ, Na_2S показываетъ сильно щелочную реакцію. Это зависитъ отъ того, что HS' ведетъ себя, какъ крайне слабая кислота. Имѣющійся въ растворѣ натровой соли $NaHS$ іонъ HS' диссоціировать такъ мало, что реакція водороднаго іона, —окрашеніе лакмуса,—незамѣтна. Въ растворѣ нормальной соли вступаетъ сильный гидролизъ (смотри выше) по формулѣ



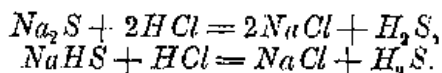
или если принимать во вниманіе только реакцію іоновъ,



Образовавшійся гидроксильный іонъ обуславливаетъ посинѣніе краснаго лакмуса или вообще основную реакцію.

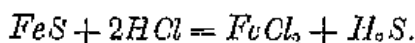
* Описанныя здѣсь явленія встрѣчаются очень часто и измѣняются лишь благодаря сравнительной силѣ многоосновныхъ кислотъ по отношенію къ ихъ обонимъ водороднымъ іонамъ. Въ особенности гидролизъ нормальныхъ солей представляетъ собой чрезвычайно часто повторяющійся фактъ у многоосновныхъ кислотъ средней силы. Поэтому получается такое противорѣчіе: соли, которые, благодаря замѣщенію обонихъ наличныхъ водородовъ металлами, называютъ *нейтральными*, имѣютъ не нейтральную, но щелочную реакцію. Поэтому слѣдуетъ предпочесть выраженіе *нормальныхъ солей*.

Приготовленіе. Сѣроводородъ получается разложеніемъ его солей, сѣрнистыхъ металловъ, съ помощью болѣе сильныхъ кислотъ. Такъ, изъ обонихъ натровыхъ солей сѣроводорода съ соляной кислотой можно получить газъ по уравненіямъ



Какъ видно изъ второго уравненія, кислая соль или сульфидратъ натрія оказывается выгоднѣе, потому что для выдѣленія того же самаго количества сѣроводорода требуетъ вдвое меньше солиной кислоты.

Между тѣмъ, обыкновенно, въ виду дешевизны, пользуются для получения сѣроводорода не сѣрнистымъ натромъ, а сѣрнистымъ желѣзомъ. Мы познакомимся съ этимъ веществомъ въ качествѣ продукта взаимодѣйствія сѣры и желѣза (стр. 262); такимъ путемъ онъ готовится и въ большихъ размѣрахъ. При дѣйствіи солиной кислоты происходитъ слѣдующій процессъ:



Сѣрнистое желѣзо состоитъ изъ одинаковыхъ соединительныхъ вѣсовъ желѣза и сѣры; *Fe* — знакъ желѣза. Если сравнить формулу *FeS* съ формулою сѣроводорода *H₂S*, то видно, что одинъ соединительный вѣсъ желѣза замѣщаетъ два соединительныхъ вѣса водорода. Такие металлы называютъ *двузначными*, тогда какъ металлы, которые, какъ натрій, могутъ замѣщать лишь одинъ соединительный вѣсъ водорода, называются *однозначными*. Бываютъ также металлы трех- и многозначныя.

Благодаря дѣйствію сѣроводорода, о которомъ сейчасъ придется упомянуть, на соли металловъ, онъ готовится и употребляется въ лабораторіи въ большихъ количествахъ. Для выдѣленія въ небольшомъ количествѣ служатъ аппараты, описаніе которыхъ дано на стр. 83 и 84; въ нижнюю часть аппаратовъ помѣщаютъ крупныя куски сѣрнистаго желѣза, которое разлагаютъ слабей соляной или сѣрпой кислотой. Но гдѣ постоянно требуются болѣе значительныя количества сѣроводорода, хорошо работаетъ аппаратъ, представленный на рис. 86.

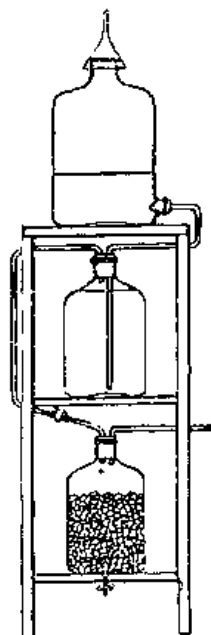


Рис. 86.

Онъ состоитъ изъ трехъ поставленныхъ другъ надъ другомъ стеклянокъ съ тубусами. Изъ верхней стеклянки идетъ трубка до дна средней и отъ горла средней—трубка съ зажимнымъ краномъ въ нижнюю стеклянку, наполненную сѣрнистымъ желѣзомъ. Въ пробѣ съ двумя отверстіями, закрывающей нижнюю стеклянку, имѣется короткая трубка также съ зажимнымъ краномъ, которая отводитъ сѣроводородъ.

Если верхнюю стеклянку налить слабой соляной кислотой и открыть оба крана, то кислота сначала стекаетъ въ среднюю стеклянку и изъ нея съ помощью соответствующимъ образомъ установленнаго крана—по каплямъ въ нижнюю стеклянку на сѣрнистое желѣзо. Здѣсь выдѣ-

ляется сфриводородъ и черезъ другую трубку его можно отродить для употребленія. Если газъ больше не нуженъ, то запирають газоотводную трубку. Притокъ соляной кислоты прекращается, въ силу возникающаго избытка давленія въ самой нижней стеклянкѣ. Сфриводородъ, образующійся отъ небольшого количества кислоты, еще находящейся въ нижней стеклянкѣ, собирается въ средней стеклянкѣ, вытѣсняя при этомъ кислоту въ верхнюю. Въ такомъ видѣ аппаратъ готовъ для того, чтобы въ любой моментъ доставить какия угодно количества сфриводорода.

По сравненію съ аппаратомъ Липпа описанный имѣеть то преимущество, что здѣсь кислота используется сполна, тогда какъ въ первомъ сѣвжа кислота отчасти сжѣшивается съ отработанныей и потому дѣйствуетъ медленно и не сполна.

Когда кислота въ верхнемъ сосудѣ израсходована, паливается сѣвжа и находящаяся въ нижней стеклянкѣ нейтральный растворъ желѣзной соли спускается черезъ нижній тубусъ. Если стеклянку одинъ разъ наполнить сѣристымъ желѣзомъ, то его хватаетъ на нѣсколько зарядовъ соляной кислотой.

Свойства. Сфриводородъ имѣеть въ высшей степени неприятный запахъ тухлыхъ яицъ или, вѣрнѣе, тухлыхъ яйца имѣють запахъ сфриводорода, такъ какъ этотъ газъ развивается при гненіи бѣлковъ, въ составъ которыхъ входитъ и сѣра. Для высшихъ организмовъ сфриводородъ представляетъ довольно сильный ядъ. Напротивъ, нѣкоторые низшіе организмы могутъ жить въ присутствіи сфриводорода; это ясно изъ того, что гненіе, при которомъ газъ образуется, является химическимъ процессомъ, вызываемымъ микроорганизмами. Сфриводородъ растворяется въ водѣ и сообщаетъ ей свой янахъ и слабо кислую реакцію. Растворимость его не очень велика. Въ одномъ объемѣ воды при 0° растворится 4,4, при 10°—3,7, при 20°—3,1 объемныхъ частей. При атмосферномъ давленіи и комнатной температурѣ имѣеть растворъ 1 моля сфриводорода почти въ 12 литрахъ.

Растворимость газовъ. Въ большинствѣ разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ случаяхъ, гдѣ шла рѣчь о раствореніи газовъ въ водѣ, съ процессомъ растворенія связаны химическія измѣненія раствореннаго газа, такъ что процессъ не обнаруживался въ своей простотѣ. У сфриводорода химическія явленія въ такой степени отступаютъ на задній планъ, что процессъ растворенія остается во всей своей чистотѣ.

Чѣмъ больше давленіе, подъ которымъ находится газъ, тѣмъ болѣе онъ растворяется въ жидкости, и притомъ *пропорціоноально давленію*. Этотъ законъ найденъ Генри въ 1803 году и названъ по его имени.

Такъ какъ количество какаго-нибудь газа, заключающагося въ данномъ объемѣ, въ свою очередь пропорціоноально давленію, то получается другая форма для выраженія закона Генри: *независимо отъ давленія жидкость всегда растворяетъ одинаковой объемы даннаго газа*.

Эта форма допускаетъ простое опредѣленіе растворимости газа. Въ качествѣ таковой можно опредѣлять объемъ газа, который поглощается единицей объема жидкости, и такимъ образомъ получается число независимо отъ давленія.

Впрочемъ, растворимость еще зависитъ отъ температуры, и именно обыкновенно она становится меньше съ повышеніемъ температуры. Это

связано съ тѣмъ обстоятельствомъ, что при раствореніи газовъ въ большинствѣ случаевъ выделяется теплота (стр. 129).

Напримѣръ, растворимость кислорода и водорода въ водѣ незначительна: она составляетъ 0,01 до 0,03, т.-е. одинъ литръ воды растворяетъ лишь 10—30 куб. сант. названныхъ газовъ, смотря по температурѣ, такъ что для многихъ цѣлей этой растворимостью можно пренебречь. У этихъ газовъ законъ Генри имѣетъ такое же приближенное значеніе, какъ общіе законы газовъ. Чѣмъ болѣе растворимыми оказываются газы, тѣмъ значительнѣе получаются отклоненія отъ закона Генри. У свѣводорода, растворимость котораго при комнатной уже температурѣ составляетъ 3, онъ, однако, все еще соблюдается. Значительныя отклоненія наступаютъ только тогда, когда растворимость превышаетъ 100.

* **Отношеніе къ закону распредѣленія.** При сравненіи этого закона съ изложеннымъ на стр. 225 закономъ распредѣленія наблюдается большое сходство. Законъ Генри можно также выразить въ такой формѣ, что отношеніе концентрацій въ газѣ и въ растворѣ имѣетъ постоянное значеніе. Дѣло въ томъ, что концентрація въ газѣ или отношеніе между количествомъ и объемомъ пропорціонально давленію, и такъ какъ растворимое количество въ свою очередь пропорціонально давленію, то отсюда выясняется справедливость этой новой формы закона. Газовое пространство такимъ образомъ возможно сравнить съ растворителемъ или растворитель съ газовымъ пространствомъ. Мы скоро увидимъ, что дѣло идетъ болѣе чѣмъ о избыточномъ сходствѣ.

Легко можно также замѣтить, что законъ распредѣленія составляетъ слѣдствіе закона Генри. Представимъ себѣ, что два растворителя, взаимно не смѣшивающіеся, приведены въ равновѣсіе одновременно съ газомъ или паромъ, тогда, во-первыхъ, каждая изъ жидкостей должна поглотить нѣкоторое количество газа, пропорціонально давленію. Пусть p есть давленіе, а a_1 соответственно a_2 —количества газа, поглощенные при единицѣ давленія растворителемъ L_1 , соответственно L_2 , тогда при давленіи p поглощенное количество равно pa_1 , соответственно pa_2 . Если теперь давленіе увеличилось, сдѣлалось равнымъ P , то эти два количества составляютъ Pa_1 и Pa_2 . Въ обоихъ случаяхъ отношеніе равняется $a_1 : a_2$, т.-е. не зависитъ отъ давленія.

Воспользуемся теперь положеніемъ: то, что какимъ-нибудь образомъ находится въ равновѣсіи, должно быть въ равновѣсіи всякими способами (стр. 131). Представимъ себѣ, что растворы получены не путемъ насыщенія каждаго изъ растворителей, но такъ, что сперва въ одной жидкости растворяемъ газъ, а затѣмъ избалтываемъ ее съ другой, тогда опять равновѣсіе можетъ наступить только въ томъ случаѣ, если газъ распредѣлится между обѣими жидкостями такимъ образомъ, что концентраціи находятся въ отношеніи $a_1 : a_2$, а въ этомъ и состоитъ законъ распредѣленія.

Такъ какъ, въ концѣ-концовъ, при примѣненіи закона Генри не существуетъ границы въ сторону малыхъ давленій, то толкованіе можно приложить ко всемъ веществамъ, какую бы еще малую упругость пара они ни имѣли. Но предѣльную, хотя бы подчасъ неизмѣримо малую, упругость нужно, въ концѣ-концовъ, приписать всемъ веществамъ,

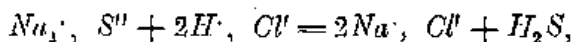
такъ что вслѣдствіе этого слѣдуетъ признать, что законъ распределенія приложимъ ко всѣмъ веществамъ, какъ это показали также и опыты (стр. 225).

Только должно оставаться въ силѣ предположеніе, что распределенное вещество не претерпѣваетъ никакихъ химическихъ измѣненій ни въ одномъ изъ растворителей. Въ противномъ случай законъ распределенія не имѣетъ большаго значенія (стр. 225), но тогда и законъ Генри терять свою силу (стр. 266). Въ этомъ также сказывается тѣсная связь обоихъ законовъ.

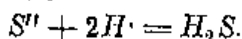
Сила сѣроводородной кислоты. Сѣроводородная кислота является слабой кислотой. Изъ своего воднаго раствора она можетъ быть легко удалена путемъ кипяченія или путемъ выкачиванія, что невозможно у растворовъ сильныхъ газообразныхъ кислотъ, какъ, напримеръ, хлористоводородной кислоты. Соли сѣроводорода также разлагаются другими кислотами; это вытекаетъ изъ описанія способа его приготовленія.

Измѣненіе электропроводности водныхъ растворовъ сѣроводорода даетъ весьма малыя значенія и позволяетъ заключить, что собою незначительная часть вещества переходитъ въ іоны, тогда какъ наибольшая часть оказывается въ формѣ недиссоциированного сѣроводорода. Поэтому, если іонъ-сѣра и іонъ-водородъ встрѣчаются въ растворѣ, то они сейчасъ же почти безъ остатка вступаютъ другъ съ другомъ въ недиссоциированный сѣропородъ, и если концентрація его больше той, которая соответствуетъ растворимому при атмосферномъ давленіи количеству, то избытокъ долженъ выдѣляться въ видѣ пузырьковъ.

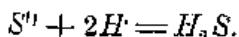
Фактически мы можемъ, слѣдовательно, при образованіи газа изъ раствора сѣрнистаго натрія и соляной кислоты допустить слѣдующій процессъ:



или, такъ какъ имѣются іонъ-натрій и іонъ-хлоръ съ той и другой стороны остаются безъ измѣненія:



Теорія образованія сѣроводорода изъ сѣрнистаго желѣза. Но какъ можемъ мы представить себѣ образованіе газа изъ соляной кислоты и сѣрнистаго желѣза, когда послѣднее обыкновенно считается нерастворимымъ? Отвѣтъ таковъ: сѣрнистое желѣзо почти не растворимо, т.-е. растворимо лишь въ весьма незначительной степени. Но и этой растворимости оказывается достаточно для того, чтобы въ растворѣ образовался іонъ сѣры вмѣстѣ съ іономъ желѣза. Въ такомъ случаѣ наступаютъ процессы:

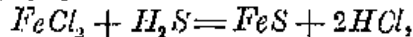


Растворяется новое количество сѣрнистаго желѣза и эти процессы повторяются до тѣхъ поръ, пока еще имѣется налицо сѣрнистое желѣзо и соляная кислота, и лишь когда концентрація водороднаго іона сдѣлается очень малой а концентрація желѣзнаго іона—большой, наступаетъ химическое равновѣсіе и выдѣленіе сѣроводорода прекращается.

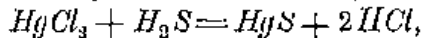
Какъ видно изъ этого толкованія, возможность выдѣленія сѣроводорода изъ трудно растворимыхъ сѣрнистыхъ металловъ, въ сущности,

зависеть отъ ихъ растворимости. Фактически всѣ легко растворимые сѣрнистые металлы безъ исключенія даютъ эту реакцію. Изъ числа видимо нерастворимыхъ, на самомъ же дѣлѣ лишь только трудно растворимыхъ металловъ нѣкоторые, какъ сѣрнистый марганецъ, сѣристое желѣзо или сѣрнистый цинкъ, легко разлагаются соляной кислотой; среди другихъ они являются легче растворимыми. Другіе, какъ сѣристая мѣдь, сѣристое серебро и сѣристая ртуть, оказываются настолько трудно растворимыми, что описанный процессъ происходитъ лишь въ незамѣтно малой степени. Эти сѣрнистые металлы кислотами не разлагаются и могутъ безъ измѣненія существовать въ присутствіи кислотъ.

Аналитическія реакціи сѣроводорода. На тѣхъ же самыхъ отношеніяхъ основывается примѣненіе сѣроводорода въ аналитической химіи. Процессъ по формулѣ



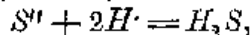
т.-е. разложеніе хлористаго желѣза сѣроводородомъ съ образованіемъ сѣристаго желѣза и соляной кислоты, въ водномъ растворѣ не можетъ совершаться, потому что, какъ мы видѣли, соляная кислота и сѣристое желѣзо обратно реагируютъ съ образованіемъ хлористаго желѣза и сѣроводорода. Напротивъ, соответствующій процессъ съ ртутью



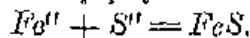
разумѣется, можетъ происходить, такъ какъ сѣристая ртуть не разлагается соляной кислотой. Такимъ образомъ, если имѣются въ растворѣ одновременно соли желѣза и ртути, то, пропуская газообразный сѣроводородъ, можно осадить ртуть въ видѣ почти нерастворимой сѣристой ртути, между тѣмъ какъ соль желѣза остается въ растворѣ безъ измѣненія, и такимъ образомъ можно раздѣлить оба вещества.

Совершенно аналогично относятся многіе другіе металлы. Такъ какъ затѣмъ сѣрнистыя соединенія имѣютъ большей частью замѣтную окраску: бѣлую, желтую, красную, бурю или черную, то иногда простой взглядъ на осадокъ уже даетъ возможность узнать природу имѣющагося у насъ металловъ. На этомъ основывается примѣненіе сѣроводорода для аналитическихъ цѣлей; подробности будутъ сообщаться при описаніи различныхъ металловъ.

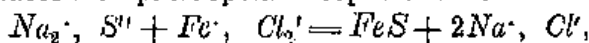
По уравненію, данному на стр. 268



разложеніе сѣристыхъ металловъ, вродѣ сѣристаго желѣза, кислотами основывается на дѣйствіи присутствующаго водороднаго іона. Если его не имѣется, то при встрѣчѣ іона желѣза съ іономъ сѣры въ растворѣ снова сказывается трудная растворимость сѣристаго желѣза и происходитъ образованіе его по формулѣ:



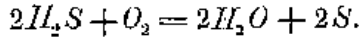
Это происходитъ тогда, когда, напримѣръ, растворъ сѣристаго натрія смѣшивается съ растворомъ хлористаго желѣза:



и потому при этихъ условіяхъ получается черный осадокъ сѣристаго желѣза.

Тъ трудно растворимые сѣрнистые металлы, которые не могутъ осаждаться сѣроводородомъ изъ кислаго раствора, можно осадить изъ нейтральнаго раствора сѣрнистыми натріемъ или подобными легко растворимыми сульфидами. Это отношеніе также находитъ примѣненіе въ аналитической химіи.

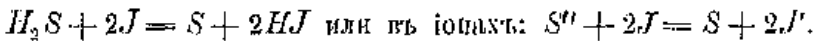
Сѣроводородъ, какъ возстановляющее средство. На воздухѣ водный растворъ сѣроводорода быстро мутится и выдѣляетъ бѣлый осадокъ. Остающаяся жидкость представляетъ чистую воду. Процессъ состоитъ въ окисленіи сѣроводорода кислородомъ воздуха:



Сѣра выдѣляется въ весьма тонко раздробленномъ состояніи и потому имѣетъ бѣлый цвѣтъ сѣрнаго молока (стр. 250).

Благодаря этой способности соединяться съ кислородомъ, сѣроводородъ дѣйствуетъ, какъ возстановляющее средство, и поэтому его примѣняютъ иногда для отнятія кислорода. Равнымъ образомъ съ помощью сѣроводорода можно получить водородныя соединенія.

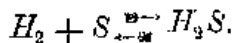
Приготовленіе іодистаго водорода. Если пропускать сѣроводородъ, напримеръ, въ воду, въ которой находится іодъ, то совершается слѣдующій процессъ:



Слѣдовательно, изъ сѣроводорода и іода образуются іодистый водородъ и сѣра. Такимъ образомъ легко можно приготовить водный растворъ іодистаго водорода.

Наоборотъ, газообразный іодистый водородъ реагируетъ на сѣру при слабомъ нагреваніи, образуя іодъ и сѣроводородъ. Причина этого различія заключается въ томъ, что въ первомъ случаѣ іодистый водородъ растворяется въ водѣ и переходитъ въ свои іоны. Іоны іодистаго водорода оказываются гораздо прочнѣе, чѣмъ самъ іодистый водородъ, и поэтому онъ образуется при указанныхъ обстоятельствахъ. Во второмъ случаѣ нѣтъ воды, и здѣсь большая прочность сѣроводорода сравнительно съ недиссоціированнымъ іодистымъ водородомъ обуславливаетъ обратное направленіе процесса.

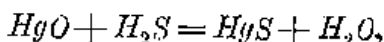
Разложеніе сѣроводорода при нагреваніи. Сѣроводородъ самъ по себѣ также не очень проченъ. Въ трубкѣ, нагрѣтой до красна, онъ распадается отчасти на сѣру и водородъ. Съ другой стороны, при тѣхъ же самыхъ условіяхъ сѣроводородъ образуется изъ своихъ элементовъ, такъ что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ химическимъ равновѣсіемъ, по формулѣ



Горѣніе сѣроводорода. На воздухѣ сѣроводородъ легко горитъ синимъ пламенемъ сѣры. Если зажечь газъ въ цилиндрѣ, то его стѣнки покрываются бѣлымъ налетомъ сѣры. Это происходитъ отъ того, что водородъ сѣроводорода гораздо скорѣе соединяется съ кислородомъ, чѣмъ сѣра. Слѣдовательно, при недостаткѣ воздуха внутри цилиндра сгораетъ только водородъ, а сѣра выдѣляется; и въ этомъ случаѣ, вслѣдствіе тонко раздробленнаго состоянія, она имѣетъ бѣлый цвѣтъ.

Анализъ сѣроводорода. Содержаніе сѣры въ сѣроводородѣ наглядно обнаруживается при только-что описанномъ опытѣ; присутствіе водорода можно доказать, переводя его въ воду.

Для этой цѣли погружаютъ какую-нибудь окнень металла, напримѣръ, окнень ртути, въ струю сухого сѣроводорода. Тогда происходитъ слѣдующій процессъ:



т.-е. образуется сѣрнистая ртуть и вода. Последнюю легко собрать въ охлажденномъ приемникѣ и узнать по ея свойствамъ.

Можно также водородъ выдѣлать изъ сѣроводорода при помощи металла. Если нагревать, напримѣръ, мелко раздробленную мѣдь въ токѣ сѣроводорода, тогда происходитъ слѣдующій процессъ:



т.-е. образуется сѣрнистая мѣдь и водородъ.

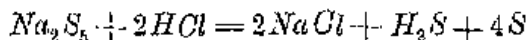
Эта способность разлагать сѣроводородъ съ образованіемъ сѣрнистаго металла свойственна даже благороднымъ металламъ, въ особенности ртути и серебру. Поэтому серебряные предметы чернѣютъ въ соприкосновеніи съ воздухомъ, содержащимъ сѣроводородъ. Потемнѣніе серебряныхъ ложекъ, приходящихъ въ соприкосновеніе съ вареными лицами или личницей, также основывается на указанномъ процессѣ.

Многосѣрнистыя соединенія. Если растворъ сѣрнистаго натрія смѣшать съ сѣрой, то она растворяется, причемъ жидкость окрашивается въ темно-желтый цвѣтъ. Смотря по количеству растворенной сѣры, можно получить, при выпариваніи раствора, кристаллическія соединенія состава отъ формулы Na_2S_2 до Na_2S_8 . Сами растворы относятся совершенно одинаково съ растворами сѣрнистаго натрія; они проводятъ электричество и потому должны быть разсматриваемы, какъ растворы солей. Ионами являются, съ одной стороны, натрій Na' , съ другой — S_2'' и до S_8'' , равнымъ образомъ HS_2' и до HS_8' .

Отношенія напоминаютъ іодъ, гдѣ также іонъ J' при дальнѣйшемъ поглощеніи двухъ соединительныхъ вѣсовъ іода можетъ переходить въ іонъ бурого цвѣта J_3' (стр. 242).

Существуютъ ли всѣ вообще іоны S_2'' , S_3'' , S_4'' и S_8'' , а также HS_2' , HS_3' , HS_4' , HS_5' или же одинъ только или нѣкоторые изъ нихъ, это еще не выяснено.

Многосѣрнистый водородъ. При дѣйствіи кислоты указанные растворы относятся нѣсколько различно, смотря по тому, прибавлять ли къ раствору кислоту постепенно, или же, наоборотъ, вливать растворы въ избытокъ кислоты. Въ первомъ случаѣ получается сѣроводородъ и избытокъ сѣры выдѣляется въ видѣ сѣрнаго молока; это — обычный путь (только вмѣсто сѣрнистаго натрія берутъ сѣрнистый кальцій) для полученія сѣрнаго молока. Процессъ происходитъ по формулѣ



у натрисѣрнистаго натрія, а также у низшихъ многосѣрнистыхъ металловъ.

Если, наоборотъ, концентрированный растворъ многосѣрнистаго металла прибавлять къ избытку соляной кислоты, то сѣроводородъ не

получается, но отдѣляются маслянистыя капельки, которыя сплываются въ желтую жидкость. Она имѣетъ составъ H_2S_n , гдѣ n лежитъ между 2 и 5, называется многоскриптымъ подородомъ и можетъ разсматриваться какъ смѣсь кислотъ H_2S_2 до H_2S_5 , отвѣчающихъ солямъ Na_2S_2 до Na_2S_5 .

Полученная жидкость оказывается очень непрочной, такъ какъ сама собою разлагается на сѣру и сѣроводородъ. Въ этомъ отношеніи она представляетъ нѣкоторое сходство съ перекисью водорода, потому что ея разложенію способствуютъ такія вещества, которыя механически облегчаютъ выдѣленіе паровъ. Различіе только въ томъ, что многоскриптый водородъ въ водѣ слабо растворяется.

* **Термохимическія данныя.** Сѣроводородъ образуется изъ твердой ромбической сѣры съ выдѣленіемъ $11J$ ($2,6K$); при раствореніи въ водѣ выдѣляется еще $19J$, такъ что теплота образованія раствореннаго сѣроводорода составляетъ $30J$ ($7,5K$).

При образованіи многоскрипата водорода первая S воспринимается съ помощіемъ тепла въ $22J$. Въ этомъ отношеніи, слѣдовательно, оказывается сходство съ перекисью водорода. Въ дальнѣйшемъ сѣра растворяется безъ замѣтнаго теплового эффекта.

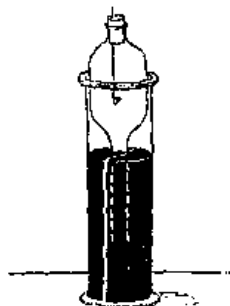
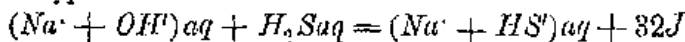


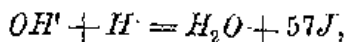
Рис. 87.

Теплота нейтрализаціи ѣдкимъ натромъ составляетъ для перваго эквивалента $32J$, для втораго нуль. Отсюда выходитъ также, что реакція, въ сущности, состоитъ въ образованіи соля $NaHS$, т.-е. іоновъ $Na^+ + HS^-$, и что скриптый натрій Na_2S въ слабомъ растворѣ реагируетъ съ водою по уравненію $Na_2S + H_2O = 2Na^+ + HS^- + OH^-$.

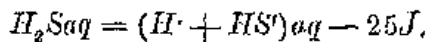
Далѣе, изъ этой числовой величины слѣдуетъ, что теплота образованія іоновъ $H^+ + HS^-$ изъ раствореннаго сѣроводорода оказывается равной $32 - 57 = -25J$ ($-5,9K$), слѣдовательно, происходитъ съ сильнѣмъ поглощеніемъ тепла (обратно тому, что при фтористомъ подородѣ). Дѣло въ томъ, что если изъ уравненія



вычтеть другое



то получится



Д. Скриптый ангидридъ (двуокись сѣры) и скрипстая кислота.

Составъ. При горѣніи сѣры на воздухѣ или въ кислородѣ образуется газъ, который обуславливаетъ хорошо знакомый удручающій запахъ горящей сѣры и представляетъ соединеніе сѣры съ кислородомъ.

Если производить опыты въ замкнутомъ пространствѣ съ кислородомъ (напримѣръ, въ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 87), то ока-

зывается, что объемъ полученнаго газа существенно не отличается отъ объема взятаго кислорода¹⁾. Такъ какъ свободный кислородъ представляетъ O_2 , то и образовавшееся соединеніе въ равномъ объемѣ должно содержать два соединительныхъ вѣса кислорода.

Нормальный вѣсъ газа равенъ 64 и нѣсколько выше этого, смотря по тому, каковы найдены давленіе и температура. Онъ содержитъ, слѣдовательно, вмѣстѣ съ $2 \times 16 = 32$ кислорода 32 или одинъ соединительный вѣсъ сѣры, и его формула есть SO_2 .

Физическія свойства. Двуокись сѣры представляетъ газъ, который уже при незначительныхъ давленіяхъ обнаруживаетъ отклоненія отъ закона Бойля въ томъ смыслѣ, что при повышеніи давленія его объемъ уменьшается болѣе, чѣмъ пропорціонально давленію. Уже слабымъ давленіемъ и охлажденіемъ газъ можетъ быть превращенъ въ жидкость. При атмосферномъ давленіи для этого достаточно температуры охлаждающей смѣси изъ льда и поваренной соли; если въ стеклянку, окруженную такой смѣсью, пропускать газъ, то онъ переходитъ въ прозрачную, какъ вода, легко подвижную жидкость. Связь между давленіемъ и температурой представлена на слѣдующей таблицѣ:

Температура.	Давленіе.	Температура.	Давленіе.
— 30°	0,39 атм.	+ 5	1,87 атм.
— 25	0,49	10	2,26
— 20	0,63	15	2,72
— 15	0,80	20	3,24
— 10	1,00	25	3,84
— 5	1,25	30	4,52
0	1,53	40	6,15

Какъ видно, температура кипѣнія при атмосферномъ давленіи составляетъ—10°. Критическія величины: давленіе—79 атм. и температура 157°.

Въ настоящее время жидкій сѣрнистый ангидридъ поступаетъ въ продажу, подобно жидкому хлору, въ металлическихъ сосудахъ. Въ случаяхъ, если требуются большія количества этого вещества, такія „бомбы“ оказываются весьма удобными.

Отношеніе къ водѣ. Въ водѣ сѣрнистый ангидридъ растворяется довольно обильно. Растворимость при болѣе высокихъ температурахъ слѣдуетъ до нѣкоторой степени закону Генри. При комнатной температурѣ одинъ объемъ воды растворяетъ около 50 объемовъ газа.

Водный растворъ имѣетъ сильный запахъ газа; кипяченіемъ газъ сногдѣ удаляется изъ жидкости. По отношенію къ лакмусу растворъ показываетъ реакцію кислоты; слѣдовательно, въ немъ содержится водородный іонъ. Такъ какъ въ сѣрнистомъ ангидридѣ водорода нѣтъ, то кислота должна получаться путемъ соединенія газа съ водой и, слѣдова-

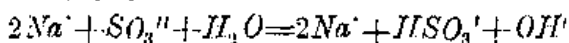
¹⁾ Обыкновенно объемъ оказывается нѣсколько меньше, потому что на ряду съ соединеніемъ SO_2 получается немного SO_3 , которое съ избыткомъ слѣдами влаги даетъ нелетучее соединеніе.

тельно, должна имѣть формулу $SO_2 + nH_2O$. Какъ велико число n , изъ анализа жидкости не видно, потому что она содержитъ избытокъ воды, но если нейтрализовать жидкость ѳдикимъ натромъ и приготовить выпариваніемъ натровую соль имѣющей кислоты, то она показывается составъ Na_2SO_3 .

Отсюда слѣдуетъ заключить, что кислота имѣетъ составъ H_2SO_3 и $n=1$.

Сѣрнистая кислота. Эта кислота, неизвѣстная въ чистомъ видѣ, но лишь въ водномъ растворѣ, называется *сѣрнистой кислотой*. Иногда этимъ именемъ называютъ самую двуокись сѣры, однако, это неправильно. Скорѣе ее можно назвать сѣрнистымъ ангидридомъ, потому что она образуется изъ сѣрнистой кислоты черезъ потерю воды. Какъ позволяетъ предполагать формула и какъ выходитъ также на основаніи анализа солей, сѣрнистая кислота является двухосновной кислотой и можетъ давать нормальные соли по формулѣ M_2SO_3 , а кислыя соли $MHSO_3$, гдѣ M представляетъ соединительный вѣсъ однозначнаго металла.

Диссоціація сѣрнистой кислоты. Въ смыслѣ разсужденій, представленныхъ на стр. 236, сѣрнистая кислота является довольно слабой кислотой, у которой второй водородъ имѣетъ особенно малую склонность переходить въ состояніе іоновъ. Это сказывается въ томъ, что кислоту нельзя титровать ѳдикимъ натромъ съ лакмусомъ. Еще раньше, чѣмъ прибавлено эквивалентное количество основанія, окраска медленно и непрерывно переходитъ изъ красной черезъ фіолетовую въ синюю, такъ что рѣзкой границы нельзя замѣтить. Поэтому и водный растворъ нормальной натровой соли, омыщенной повторной кристаллизацией, показываетъ щелочную реакцію. Это обусловливается дѣйствіемъ воды на іоны соли. По формулѣ



на счетъ воды образуется іонъ кислаго сульфита HSO_3' , причемъ на ряду съ нимъ получается гидроксиль, который вызываетъ характерное посинѣніе лакмусовой краски. Впрочемъ, этотъ процессъ совершается въ менѣе значительной степени, чѣмъ у сѣрводорода (стр. 263).

Вѣдущее дѣйствіе. Сѣрнистая кислота и ея соли обладаютъ нѣкоторыми технически важными свойствами. Сѣрнистая кислота обезцвѣчиваетъ различныя органическія краски и поэтому примѣняется для бѣлѣнія шелка и шерсти. Эти вещества не выдерживаютъ отбѣлки хлоромъ, потому что становятся твердыми и ломкими.

Для производства бѣлѣнія влажные матеріалы развѣшиваются въ замкнутыхъ камерахъ и, сжигая въ нихъ сѣру, получаютъ потребную двуокись сѣры. Когда, спустя нѣкоторое время, бѣлѣніе окончилось, вещества необходимо тщательно вымыть, чтобы удалить продукты превращенія красящихъ веществъ, а также избытокъ сѣрнистой кислоты.

* Это свойство можно показать наглядно, если подъ стеклянный колоколь помѣстятъ цвѣты различной окраски вмѣстѣ съ горнцей сѣрой. Спустя короткое время, всѣ цвѣты блѣднѣютъ.

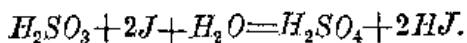
* Впрочемъ, краска разрушается не сполна, какъ это бываетъ отъ хлора; ее можно возстановить обратно. Отчасти это совершается само

собой при продолжительномъ стояніи на воздухѣ и скорбѣ, если поблѣднѣйшіе цвѣты спрыскнуть слабой сѣрной кислотой. Синіе цвѣта, превращающіеся отъ кислотъ въ красныя, при такихъ условіяхъ, понятно, вновь не проявляются; вмѣсто нихъ, получаются красныя.

Физиологическія дѣйствія. Кромѣ того, сѣрнистая кислота оказываетъ сильное дѣйствіе на растительные организмы, начиная отъ высшихъ растений до плѣсневыхъ грибовъ и подобныхъ имъ организмовъ. Въ нежелательной формѣ это выражается въ томъ, что поблизости горно-заводскихъ и химическихъ производствъ, въ которыхъ получается двуокись сѣры и отчасти распространяется въ воздухъ, ростъ растений болѣе или менѣе задерживается. Уже содержаніе сѣры въ камельныхъ угляхъ обуславливаетъ въ городахъ подобныя явленія. Указанное важное свойство сѣрнистой кислоты находитъ полезное примѣненіе при приготовленіи вина и пива для удаленія плѣсневыхъ грибовъ и другихъ организмовъ, которые могли бы вредно дѣйствовать на эти жидкости. Эту цѣль преслѣдуютъ издавна практикующіеся окуриваніе винныхъ бочекъ, т.-е. сжиганіе внутри ихъ сѣры. Равнымъ образомъ для той же цѣли въ пивовареніи примѣняются большія количества сѣрнокислыхъ солей.

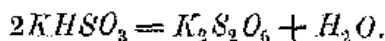
Полученіе. Приготовленіе сѣрнистаго ангидрида и сѣрнокислыхъ солей или сульфитовъ производится путемъ сжиганія сѣры или сѣрнистыхъ металловъ на счетъ кислорода воздуха. Образуется двуокись сѣры, которая или примѣняется какъ таковая, или переводится въ другія соединенія. Такъ какъ водный растворъ сѣрнистой кислоты, насыщенный при атмосферномъ давленіи, содержитъ лишь 10% ея, то лучше готовить (дѣйствіемъ двуокиси сѣры на углекислый натръ) концентрированный растворъ кислаго сульфата натрія, $NaHSO_3$, который подъ именемъ сульфитной щелочи поступаетъ въ продажу и примѣняется для указанныхъ цѣлей. Эта сѣрнокислая щелочь оказываетъ вмѣстѣ съ тѣмъ самымъ удобнымъ матеріаломъ при приготовленіи сѣрнистаго газа для лабораторныхъ цѣлей. Требуется только въ стеклянку, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, помѣстить концентрированную сѣрную кислоту и черезъ воронку приливать по каплямъ сѣрнокислой щелочи. Образуется натровая соль сѣрной кислоты, тогда какъ одновременно получающаяся сѣрнистая кислота распадется на воду, которая задерживается, и сѣрнистый ангидридъ, который выдѣляется въ видѣ газа.

Возстановляющія дѣйствія. Сѣрнистая кислота, поглощая кислородъ, легко переходитъ въ другое соединеніе, которое имѣетъ составъ H_2SO_4 и носитъ названіе сѣрной кислоты. Сѣрнистая кислота представляетъ возстановляющее средство, такъ какъ она способна также отнимать кислородъ для указанного превращенія у кислородныхъ соединеній. Въ водномъ растворѣ кислородъ можетъ отниматься изъ воды, если водороду представляется случай къ иному соединенію. Въ такомъ случаѣ сѣрнистая кислота дѣйствуетъ, не отнимая кислородъ, но вводя водородъ. Примѣръ послѣдняго процесса представляетъ дѣйствіе сѣрнистой кислоты на іодъ. Онъ совершается по формулѣ

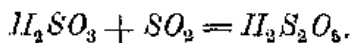


Такимъ образомъ, іодъ переходитъ въ іодистый водородъ, и такъ какъ (ср. стр. 227) малѣйшія количества свободного іода можно открыть съ помощью крахмала, то указанной реакціей можно пользоваться для объемнаго опредѣленія іода съ помощью сѣрнистой кислоты или, обратно, для опредѣленія сѣрнистой кислоты съ помощью іода. Въ прежнее время этотъ способъ принимался широко, но теперь, впрочемъ, оставленъ въ виду болѣе удобныхъ методовъ. Неудобство заключается въ томъ, что растворы безпрестанно измѣняютъ содержаніе сѣрнистой кислоты, какъ благодаря улетучиванію газа, такъ и благодаря окисленію на воздухѣ. Растворы сѣрнито-кислыхъ солей, одинаковымъ образомъ дѣйствующие на іодъ, не имѣютъ перваго недостатка, но, конечно, остается второй. Между тѣмъ самопроизвольное окисленіе кислородомъ воздуха можно устранить почти сполна, если къ раствору прибавить небольшое количество спирта, глицерина, сахара или подобныхъ веществъ. Для этой цѣли названныхъ веществъ достаточно уже $\frac{1}{10000}$ до $\frac{1}{1000}$ по весу. При этомъ само вещество не претерпѣваетъ измѣненія; дѣйствіе, следовательно, нужно признать за каталитическое.

Пиросѣрнистая кислота. Изъ горючихъ концентрированныхъ растворовъ кислыхъ сульфитовъ щелочныхъ металловъ кристаллизуются соли, которыя не имѣютъ состава кислыхъ солей, потому что не содержатъ водорода. Въ особенности очень легко получается калийная соль, имѣющая составъ $K_2S_2O_6$. При сравненіи этой формулы съ формулой кислаго сульфита, $KHSO_3$, выходитъ, что она получена изъ послѣдняго съ потерей элементовъ воды:



Поэтому соответствующая кислота должна имѣть формулу $H_2S_2O_6$. Ее можно разсматривать какъ соединеніе сѣрнистой кислоты съ двуокисью сѣры:



Между тѣмъ, при попыткахъ приготовить эту кислоту изъ ея калийной соли, получается обыкновенная сѣрнистая кислота. Новая кислота переходитъ, следовательно, въ моментъ своего выдѣленія, въ сѣрнистую кислоту, или, что, можетъ быть, правдливѣе, сѣрнистая кислота содержитъ въ себѣ на ряду съ обыкновенной кислотой также небольшое количество кислоты $H_2S_2O_6$; но различныя формы такъ быстро превращаются одна въ другую, что въ отдаленности не могутъ быть изслѣдованы.

Кислоту $H_2S_2O_6$ называютъ *пиросѣрнистой кислотой*, а ея соли — *пиросѣрнитыми*. Названіе происходитъ отъ того, что аналогичное производное фосфорной кислоты получается сильнымъ прокаливаніемъ.

Термохимическія отношенія. При сгораніи сѣры въ газообразную двуокисъ выдѣляется $297J$ ($71K$), при раствореніи двуокиси въ водѣ — еще $32J$ ($7,5K$), такъ что водная сѣрнистая кислота имѣетъ теплоту образованія $329J$ ($78,5K$). Если къ раствору прибавить одинъ эквивалентъ ѣдкаго натра, то выдѣляется $67J$; второй эквивалентъ дастъ еще $55J$. Отсюда выходитъ, что образованіе іоновъ H^+ и HSO_3^- изъ недиссоциированной кислоты H_2SO_3 совершается съ выдѣленіемъ болѣе,

чѣмъ 13J, потому что водный растворъ кислоты немного уже диссоцированъ, следовательно, появляется не все количество тепла. Вторая стадія диссоціаціи $H\text{SO}_3' \rightleftharpoons H + \text{SO}_3'$, напротивъ повидимому, совершается безъ замѣтнаго тепловаго эффекта, потому что теплота нейтрализаціи 55J близко подходитъ къ нормальной 57J.

В. Сѣрный ангидридъ и сѣрная кислота.

Сѣрный ангидридъ. Хотя двуокись сѣры не составляетъ высшего кислороднаго соединенія сѣры, однако, при непосредственномъ взаимодействіи, т. е. при горѣніи, образуется, въ сущности, только она, даже если имѣется значительный избытокъ кислорода. Лишь совсѣмъ въ малыхъ количествахъ образуется одновременно высшій окисель сѣры, сѣрный ангидридъ SO_3 , который примѣпанъ въ видѣ бѣлаго дыма къ газообразной двуокиси. Не удастся также, скажемъ, получить значительныхъ количествъ сѣрнаго ангидрида и нагреваніемъ двуокиси съ кислородомъ. Это обуславливается тѣмъ, что, какъ можно думать, сѣрный ангидридъ представляетъ нестойкое соединеніе, распадающееся на двуокись и кислородъ; имѣеть мѣсто какъ разъ обратное. Скорѣе нужно допустить, что скорость, съ которой соединяется двуокись съ кислородомъ, даже при высшихъ температурахъ крайне незначительна. Съ помощью того же самаго вещества, которое способствуетъ соединенію кислорода и водорода (стр. 102), можно заставитьъ быстро соединяться двуокись сѣры и кислородъ. Если пропускать смѣсь обоихъ газовъ черезъ нагрѣтую трубку съ тонко раздробленной платиной, тогда происходитъ соединеніе. Изъ трубки выходитъ паръ, образующій во влажномъ воздухѣ густой бѣлый дымъ съ удушливымъ запахомъ; паръ ступается въ безцвѣтную жидкость съ весьма замѣчательными свойствами.

Техническое приготовленіе. Соединеніе двуокиси сѣры и кислорода подъ влияніемъ платины производится въ послѣднее время технически и пріобрѣтаетъ чрезвычайно важное значеніе. Вначалѣ оно служило только для полученія самаго сѣрнаго ангидрида, который находятъ довольно широкое примѣненіе въ производствѣ органическихъ красокъ.

Для этой цѣли готовили смѣсь водяного пара, сѣрнистаго газа и кислорода разложениемъ сѣрной кислоты H_2SO_4 при высокой температурѣ: $2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$; высушиваніемъ концентрированной сѣрной кислотой смѣсь освобождалась отъ водяного пара и затѣмъ пропускалась черезъ нагрѣтую мелко раздробленную платину. Тогда происходило соединеніе въ сѣрный ангидридъ, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. Сѣрнистый газъ нельзя готовить простымъ сжиганіемъ сѣры, потому что примѣси этого газа скоро дѣлають платину нецѣлительной.

Между тѣмъ въ самое послѣднее время научились такъ хорошо очищать сырой сѣрнистый ангидридъ, что указанный недостатокъ устраняется. Изъ смѣси сѣрнистаго газа и воздуха непосредственнымъ дѣйствіемъ металлической платины получаютъ какія угодно количества сѣрнаго ангидрида. Производство столь дешево, что имъ можно пользоваться для приготовленія сѣрной кислоты, и употреблявшійся до сихъ

поръ способъ, который сейчасъ предстоитъ описать, нужно полагать, будетъ вытѣсненъ.

Свойства. Сѣрный ангидридъ представляетъ собой безвѣтную, легко подвижную жидкость, кипящую при 46° и поэтому уже при обыкновенной температурѣ имѣющую значительную упругость пара. На холоду ангидридъ застываетъ въ снѣгообразную, прозрачную массу, плавляющуюся при 15° .

Кромѣ этой твердой формы, известна еще другая, которая постоянно образуется при продолжительномъ сохраненіи сѣрнаго ангидрида. Она представляетъ непрозрачную бѣлую массу, напоминающую асбестъ, не плавится при нагреваніи, но прямо переходитъ въ парообразное состояніе.

Насколько позволяютъ понять еще не законченныя наблюденія, дѣло идетъ о двухъ формахъ различной устойчивости, подобно тому, какъ у хлористаго іода (стр. 233). Одна изъ этихъ формъ, непрозрачная, является устойчивой, другая — неустойчивой, и, согласно указанному на стр. 204 правилу, при выдѣленіи изъ жидкаго состоянія сначала получается неустойчивая.

Эти формы отличаются по своему отношенію отъ двухъ вышеуказанныхъ формъ сѣры тѣмъ, что у нихъ нѣтъ переходной точки, при которой мѣняется устойчивость между двумя формами; но въ цѣлой определенной области одна форма — постоянна, другая непостоянна. Въ такомъ случаѣ нужно также ожидать, что болѣе устойчивая, непрозрачная форма сѣрнаго ангидрида имѣетъ меньшую упругость пара и образуется изъ другой, съ выдѣленіемъ тепла. Впрочемъ, относительно этого опыта не имѣется.

Дѣйствіе воды. На воздухѣ сѣрный ангидридъ даетъ густой бѣлый туманъ. Это зависитъ отъ того, что пары легко летучаго вещества соединяются съ водой, образуя весьма трудно летучую сѣрную кислоту:
 $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$.

Поэтому сѣрная кислота сразу переходитъ въ жидкую форму и мельчайшія капельки жидкости образуютъ туманъ.

Большая склонность къ соединенію съ водой обнаруживается также при непосредственномъ смѣшиваніи веществъ. Если немного сѣрнаго ангидрида бросить въ воду, то происходитъ шипѣніе, какъ при погруженіи расплавленнаго желѣза. На мѣстѣ соприкосновенія между сѣрнымъ ангидридомъ и водой развивается такое количество тепла, что часть воды превращается въ паръ. Этотъ паръ въ свою очередь, благодаря остальной массѣ воды, сгущается въ жидкость, и эти энергичныя движенія обуславливаютъ шипѣніе.

Сѣрный ангидридъ дѣйствуетъ также на разныя другія вещества, образуя соединенія, а потому въ химической technikѣ находятъ широкое примѣненіе. Употребляется обыкновенно сѣрный ангидридъ не въ чистомъ видѣ, но его растворъ въ сѣрной кислотѣ. Этотъ растворъ носитъ названіе дымящей сѣрной кислоты. Растворы, содержащіе 40% и болѣе, при обыкновенной температурѣ тверды и становятся жидкими лишь при слабomъ нагреваніи; поэтому они называются *кристаллической кислотой*.

То, что кристаллизуется изъ растворовъ, имѣеть составъ $H_2S_2O_7$, т.-е. $H_2SO_4 + SO_3$. Слѣдовательно, это есть соединеніе сѣрной кислоты съ сѣрнымъ ангидридомъ.

Сѣрная кислота. Сѣрнистая кислота, равно какъ и сѣрнистый ангидридъ и вода, при дѣйствіи кислорода воздуха медленно переходить въ сѣрную кислоту: $2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$. Впрочемъ, хотя процессъ и связанъ съ значительнымъ уменьшеніемъ какъ полной, такъ и свободной энергии, страннымъ образомъ совершается лишь очень медленно, въ самомъ дѣлѣ, настолько медленно, что технически имѣ нельзя непосредственно пользоваться. Поэтому въ прежнее время сѣрная кислота готовилась инымъ путемъ, именно сильнымъ нагрѣваніемъ желѣзнаго купороса или сѣрнокислаго желѣза. Въ химическомъ отношеніи процессъ не совсемъ простъ, и подробности его будутъ изложены при желѣзѣ. Въ настоящее время онъ имѣеть только историческое значеніе, такъ какъ болѣе не примѣняется.

Принятый еще теперь способъ (стр. 278) опять-таки основывается на окисленіи сѣрнистаго газа или сѣрнистой кислоты; впрочемъ, извѣстнымъ средствомъ оно настолько ускоряется, что получился техническій способъ, дающій много кислоты.

Этотъ способъ развился изъ попытки замѣнить кислородъ быстрѣе дѣйствующимъ окислительнымъ средствомъ. Сѣра сжигалась съ прибавленіемъ азотнокислаго калия или селитры. Это вещество имѣеть формулу KNO_3 , слѣдовательно, заключаетъ въ себѣ много кислорода и легко его отдаетъ. При этихъ опытахъ выяснилось, что сѣрной кислоты получалось гораздо больше, чѣмъ могло бы ея получиться на счетъ кислорода селитры. Оказалось, что въ присутствіи газообразныхъ кислородныхъ соединеній азота, образующихся при данныхъ условіяхъ, окисленіе сѣрнистой кислоты кислородомъ воздуха совершается несравненно быстрѣе, нежели само по себѣ.

Технический способъ. Итакъ, способъ сводится къ слѣдующему: нужно производить сѣрнистый ангидридъ сжиганіемъ сѣры, затѣмъ въ газу примѣшивать столько воздуха и водяного пара, сколько требуется для образованія сѣрной кислоты, и, наконецъ, въ достаточной мѣрѣ ускорять процессъ прибавленіемъ окисловъ азота. Различныя этады, которыя проходятъ процессъ, не могутъ здѣсь излагаться; достаточно описать устройство какой-нибудь современной фабрики, вырабатывающей сѣрную кислоту. Сѣрнистый ангидридъ до сихъ поръ лишь въ незначительныхъ размѣрахъ производится сжиганіемъ самой сѣры; главнымъ образомъ, для этого служатъ сѣрнистыя соединенія желѣза, обжигаемыя въ специальныхъ печахъ до окиси желѣза, которая остается на мѣстѣ, и сѣрнистый ангидридъ, который улетаетъ. Кроме того, готовятъ большія количества сѣрной кислоты изъ другихъ сѣристыхъ рудъ. Для полученія содержащихся въ нихъ металловъ онѣ „обжигаются“, т.-е. накаливается при доступѣ воздуха. Сѣра также превращается въ сѣрнистый газъ, металлы же даютъ окиси.

Нагрѣтая смѣсь сѣрнистаго ангидрида и воздуха сначала проводится черезъ пустую камеру, въ которой осѣдаютъ захваченныя твердыя частички, т.-е. „летучая пыль“.

Нитратъ газы поступаютъ снизу въ башню, выложенную изъ кислотоустойчиваго камня и въ которой навстрѣчу имъ стекаетъ сырая разведенная сѣрная кислота въ томъ видѣ, какъ она образуется въ этомъ процессѣ. Такое приспособленіе обусловливаетъ охлажденіе горючихъ газовъ, причемъ они заставляютъ испаряться воду изъ слабой сѣрной кислоты; слѣдовательно, при этомъ она концентрируется. Вместе съ тѣмъ кислота теряетъ содержащіеся въ ней окислы азота (см. ниже) и они снова вводятся въ производство. Вслѣдствіе этого, устраняется не только потеря этихъ сравнительно цѣнныхъ веществъ, но и сѣрная кислота освобождается также отъ нѣкоторой примѣси, которая была бы очень вредна при дальнейшей обработкѣ и примѣненіи кислоты.

Изъ башни газы поступаютъ въ нѣсколько большихъ камеръ, которыя снизу выстланы свинцовыми листами (свинецъ сравнительно мало разлагается сѣрной кислотой). Въ эти камеры доставляется еще водяной паръ и окислы азота; наступаетъ окисленіе двуокиси сѣры въ сѣрную кислоту и она въ видѣ мелкаго дождя падаетъ на дно камеръ.

Изъ послѣдней камеры, помимо азота отработанаго воздуха, выходятъ содержащіеся еще окислы азота, поскольку они не успѣли раствориться въ слабой кислотѣ, образовавшейся въ камерахъ, такъ наз. „камерной кислотѣ“. Для того, чтобы не терять эти газы, ихъ проводятъ снова черезъ вторую башню, въ которой навстрѣчу имъ течетъ концентрированная сѣрная кислота. Она въ изобиліи и легко растворяетъ ихъ и такимъ образомъ задерживаетъ цѣнный матеріалъ. Азотъ воздуха идетъ въ большую дымовую трубу, которая поддерживается тягу черезъ весь рядъ аппаратовъ. Концентрированная сѣрная кислота, насыщенная окислами азота, приводится въ первую башню, гдѣ она отдастъ окислы азота.

Дѣйствія окисловъ азота. Относительно причины ускоренія образованія сѣрной кислоты подъ вліяніемъ окисловъ азота существуетъ столѣтняя теорія, по которой оно обуславливается на перемѣнномъ восстановленіи этихъ окисловъ сѣристой кислотой и обратномъ окисленіи ихъ кислородомъ воздуха. Подробности этой теоріи можно было бы разбирать лишь при описаніи окисловъ азота. Достаточно указать здѣсь, что, такъ какъ окислы азота въ началѣ и концѣ процесса находятся въ одномъ и томъ же состояніи и даже не потребляются, то мы можемъ обозначить это ускореніе, какъ каталитическое.

Концентрированіе кислоты. Сѣрная кислота въ томъ видѣ, въ какомъ она получается при камерномъ способѣ, содержитъ около 65% кислоты и 35% воды. Такое количество воды въ формѣ пара необходимо вводить въ свинцовыя камеры для того, чтобы образованіе сѣрной кислоты совершалось быстро и правильно. Но для дальнейшихъ примѣненій эта вода въ большинствѣ случаевъ должна быть удалена изъ сѣрной кислоты.

Это производится сперва на плоскихъ свинцовыхъ сковородахъ, нагреваемыхъ сверху. Когда сѣрная кислота достигаетъ содержанія въ 80%, она начинаетъ дѣйствовать на свинецъ. Тогда выпариваніе продолжается въ плоскихъ плитиновыхъ ретортахъ. Сначала уходитъ почти чистая вода, но при содержаніи въ 98,5% кислоты пары имѣютъ почти

тоже самый состав, что и жидкость, и дальнейшая концентрация становится невозможной. Раньше, чем кислота достигает такого содержания, ее разливают в большие стеклянные баллоны, в которых она и транспортируется.

Сырая и чистая кислота. Сырая кислота не чиста. Она содержит, как главную примесь, сернистый свинец, который лучше растворяется в концентрированной серной кислоте, чем в разведенной, и поэтому, при смешивании кислоты с водой, выпадает в виде белого осадка. Затем иногда кислота бывает окрашена в бурый цвет от растворенных органических соединений, попадающих в нее в виде соломы или дерева. Обыкновенно всегда бывают также азотистые соединения от производства и мышьяковистая из употребившихся сернистых металлов.

Чистая кислота получается из сырой путем дистилляции. Точка кипения серной кислоты лежит довольно высоко, именно при 338° .

Дистиллированная кислота, строго говоря, не имеет состава H_2SO_4 , но содержит несколько процентов воды, потому что пары серной кислоты не представляют индивидуального вещества, но смесь ангидрида серной кислоты и водяного пара. Это видно прежде всего по плотности пара, которая равняется не 98, соответственно формуле серной кислоты H_2SO_4 , но лишь половине этой величины, соответственно плотности смеси $H_2O + SO_3$, а затем присутствие составных частей смеси можно доказать, подвергая пары серной кислоты *диффузии*; если держать парь в открытой колбе несколько часов, например, при температурѣ выше 350° , то в силу диффузии скорее удалится водяной парь, какъ болѣе легкій, а въ колбѣ, по охлажденіи, оказывается смесь серной кислоты и сернаго ангидрида.

Если вспомнить о той бурной реакции, которая происходит при соединении сернаго ангидрида съ *жидкой* водою, то невольно является вопросъ, почему тѣ же вещества въ парообразномъ состояніи вообще не соединяются? Причину этого слѣдуетъ искать въ томъ, что серная кислота можетъ образовать іоны только въ водномъ растворѣ. Парь не содержитъ іоновъ, потому что онъ не проводникъ электричества. Серная же кислота является сильной кислотой, т. е. она имеетъ большую склонность образовывать іоны, поэтому серный ангидридъ энергично дѣйствуетъ на жидкую воду, въ которой могутъ образоваться іоны серной кислоты, и соеѣмъ не реагируетъ на водяной парь, въ которомъ невозможно образование іоновъ.

Твердая серная кислота. Серная кислота при низкой температурѣ образуетъ кристаллы, плавящиеся при $10,5^{\circ}$. Если въ кислотѣ содержится вода, то точка плавления понижается соответственно количеству воды. Возможно даже сильное переохлаждение, такъ что обыкновенную серную кислоту, содержащую немного воды, приходится сильно охлаждать, чтобы получить кристаллы.

Въ кристаллизации мы имѣемъ прекрасное средство получать изъ водной кислоты чистую кислоту H_2SO_4 . Охлаждают до тѣхъ поръ, пока большая часть закристаллизуется, сливаютъ жидкую часть, расплавляютъ кристаллы, снова даютъ отчасти застыть и повторяютъ

этот способ очистки, пока не получится точка плавления 10,5°, которая дальше не повышается.

В жидком состоянии сѣрная кислота представляет собой густую жидкость сь высоким удѣльнымъ весомъ 1,838 при 15°. Она слегка дымитъ на воздухѣ; дѣло въ томъ, что такъ какъ смѣсь сь постоянной точкой кипѣнія содержитъ немного больше воды, то пары чистой сѣрной кислоты должны содержать избытокъ ангидрида.

Водная сѣрная кислота. При раствореніи сѣрной кислоты въ воду выдѣляются весьма значительныя количества тепла, такъ что въ некоторыхъ случаяхъ жидкость можетъ кипѣть. Причина въ томъ, что переходъ сѣрной кислоты въ іоны связанъ сь весьма значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Чистая кислота H_2SO_4 почти совсѣмъ не проводитъ тока и лишь при разбавленіи водой изъ кислоты можно получить весьма хорошиі проводникъ. Если растворить сѣрный ангидридъ въ большомъ количествѣ воды, то выдѣляется 164J (39K) при раствореніи сѣрной кислоты H_2SO_4 ; въ большомъ количествѣ воды выдѣленіе тепла составляетъ 75J (18K); отсюда слѣдуетъ, что соединеніе сѣрнаго ангидрида съ однимъ молемъ воды или реакція $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ даетъ 89J (21K).

Далѣе при раствореніи весьма значительно уменьшается обліій объемъ. Если въ трубкѣ длиной въ 1 метр. и шириной около 1 сантим., запаянной съ одного конца, на слой сѣрной кислоты налить одинаковой высоты слой воды и закрыть каучуковой пробкой, то, перевертывая трубку, можно смѣнять обѣ жидкости. При этомъ выдѣляется столько тепла, что руку приходится защипать полотенцемъ, а по охлажденіи жидкости занимаетъ положеніе почти на 3 сантим. ниже первоначальнаго.

Вслѣдствіе такого сжатія, между содержаніемъ разведенной кислоты и пространственностью, равно какъ и плотностью, нѣтъ простого соотношенія, и рекомендуется пользоваться таблицей, когда хотятъ опредѣлить содержаніе кислоты по плотности. Здѣсь дана такая таблица:

Плотность и содержаніе сѣрной кислоты.

d	% H_2SO_4	d	% H_2SO_4
1,000	0,09	1,500	59,70
1,050	7,37	1,550	64,26
1,100	14,35	1,600	68,51
1,150	20,91	1,650	72,82
1,200	27,32	1,700	77,17
1,250	33,43	1,750	81,56
1,300	39,19	1,800	86,90
1,350	44,82	1,810	88,30
1,400	50,11	1,820	90,05
1,450	55,03	1,830	92,10

Равнымъ образомъ всѣ другія свойства растворовъ сѣрной кислоты непрерывно измѣняются въ зависимости отъ содержанія. Практическое

примѣненіе имѣеть тотъ фактъ, что растворы сѣрной кислоты съ незначительнымъ содержаніемъ воды обладаютъ весьма малой упругостью пара. Поэтому сѣрная кислота примѣняется для высушиванія газовъ, а косвеннымъ образомъ и для высушиванія другихъ предметовъ (ср. стр. 123).

Кислотой съ нѣскольکو большимъ содержаніемъ воды во многихъ случаяхъ пользуются для полученія опредѣленной малой упругости водяного пара.

Ионы сѣрной кислоты. Сѣрная кислота, какъ кислота двухосновная, можетъ образовать два рода іоновъ: однозначный HSO_4' и двухзначный SO_4'' . Концентрированные растворы кислоты содержатъ преимущественно первый іонъ; чѣмъ далѣе идетъ разжиженіе, тѣмъ болѣе онъ расщепляется на двузначный іонъ и водородный іонъ.

Примѣненія сѣрной кислоты. Въ лабораторіи, а въ особенности въ технику, сѣрная кислота является чрезвычайно важнымъ веществомъ, имѣющимъ самое широкое примѣненіе. Ея значеніе для химической промышленности съ полнымъ правомъ сравнивается съ значеніемъ жѣлѣза для технической промышленности. Разнообразное примѣненіе сѣрной кислоты основывается на томъ, что ее можно примѣнять въ двухъ направленіяхъ для полученія другихъ кислотъ изъ солей. Такъ какъ въ большинствѣ случаевъ непосредственно получаютъ только соли различныхъ кислотъ, и лишь изъ нихъ приходится готовить свободныя кислоты, то сѣрная кислота является для этого удобнымъ матеріаломъ, имѣющимъ широкое примѣненіе.

Утилизанція сѣрной кислоты для указанной цѣли основывается на совмѣщеніи нѣсколькихъ условій. Не говоря объ ея дешевизнѣ, въ этомъ отношеніи рѣшающее значеніе имѣеть ея свойство, какъ сильной кислоты, т.-е. значительно диссоціирующей на іоны, вмѣстѣ съ ея высокой точкой кипѣнія.

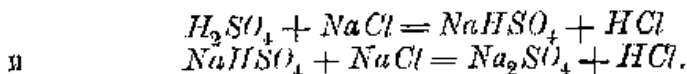
Путемъ сравненія можно убѣдиться, конечно, что въ эквивалентныхъ растворахъ, т.-е. содержащихъ одинаковое количество водорода, соляная кислота проводитъ лучше, чѣмъ сѣрная, сдѣдовательно, первая сильнѣе диссоціирована. Но нѣсколько меньшая диссоціанія сѣрной кислоты (ср. стр. 239) болѣе чѣмъ уравнивается ея меньшей летучестью. Такъ, соляную кислоту готовить изъ хлористаго натра съ помощью сѣрной кислоты по формулѣ:



Возможность вытѣснить (точнѣе гоноря, производить) при помощи болѣе слабой кислоты болѣе сильную изъ ея солей основывается на весьма неодинаковой летучести обѣихъ кислотъ. Когда сѣрная кислота дѣйствуетъ на хлористый натръ, то сначала образуется лишь незначительное количество хлористаго водорода и процессъ могъ бы пріостановиться, т.-е. наступило бы химическое равновѣсіе, при условіи, что все остается въ смѣси. Но уже при незначительномъ нагреваніи хлористый водородъ выдѣляется въ газообразномъ видѣ. Въ силу этого, нарушается равновѣсіе; должно образоваться новое количество хлористаго водорода, сдѣдовательно, разложится новое количество хлористаго натра. Когда удаленъ и этотъ хлористый водородъ, процессъ идетъ все далѣе, пока,

въ концѣ-концовъ, не разложится весь хлористый натръ или не израсходуется вся сѣрная кислота (ср. стр. 202).

При разложеніи хлористаго натра сѣрною кислотой и другихъ сходныхъ процессахъ, можно ясно различать двѣ стадіи. Первая половина разложенія совершается всегда гораздо легче, т. е. при болѣе низкой температурѣ, нежели вторая. Процессъ распадается на два періода, представленныхъ слѣдующими уравненіями:



Такъ же, какъ у всѣхъ многоосновныхъ кислотъ прежде всего и легче всего отщепляется первый соединительный вѣсь водорода, отщепленіе втораго происходитъ гораздо труднѣе. Поэтому хотя имѣется и два моля хлористаго натра, получается сначала, согласно первому уравненію, лишь кислый сульфатъ натрія и остается одинъ моль хлористаго натра. Только послѣ того, какъ пройдетъ, главнымъ образомъ, эта реакція, при болѣе высокой температурѣ протекаетъ второй процессъ, т. е. разложеніе поваренной соли кислымъ сульфатомъ, съ образованіемъ нейтральнаго сульфата.

Продолженіе. Сѣрная кислота можетъ иначе служить для приготовленія свободныхъ кислотъ изъ ихъ солей. Она даетъ съ нѣкоторыми металлами, въ особенности баріемъ (*Ba*) и свинцомъ (*Pb*), весьма трудно растворимыя соли. Поэтому, если смѣшиваемъ баріевыя или свинцовыя соли соответствующихъ кислотъ съ сѣрною кислотой въ водномъ растворѣ, то образуются сульфаты барія или свинца, выпадающіе въ твердомъ видѣ, тогда какъ кислота остается въ растворѣ. Такимъ образомъ добывается, напримѣръ, хлорноватая кислота ($HClO_3$) (стр. 210).

Аналитическое опредѣленіе. Трудная растворимость сѣрнокислаго барія служить для качественного и количественнаго опредѣленія сѣрной кислоты и ея солей, вообще іона $SO_4^{''}$. Великій разл., когда іонъ барія $Ba^{''}$ встрѣчается съ іономъ $SO_4^{''}$, выпадаетъ осадокъ сѣрнокислаго барія $BaSO_4$. Такъ какъ сѣрная кислота является довольно сильной кислотой, то малая растворимость сѣрнокислаго барія замѣтно не возрастаетъ отъ присутствія свободныхъ кислотъ (стр. 268). Поэтому реакція получается даже въ кислыхъ растворахъ. Точно такъ же нѣтъ никакого другаго вещества, которое растворяло бы сѣрнокислый барій въ водныхъ растворахъ, такъ что эта реакція является самымъ вѣрнымъ признакомъ присутствія іона $SO_4^{''}$ и ошибка можетъ быть только съ той стороны, что весьма сходная съ сѣрною селеновая кислота (см. ниже) даетъ съ баріевыми солями подобный трудно растворимый осадокъ. Впрочемъ, въ соответствующемъ мѣстѣ будетъ указанъ путь для избѣжанія такого рода ошибки.

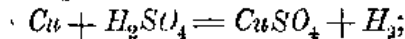
Можно спросить, имѣютъ ли два различныхъ іона $HSO_4^{'}$ и $SO_4^{''}$, соответственно различію въ ихъ составѣ, также различныя свойства и признаки? Первая, несомнѣнно, существуютъ, хотя эти различія не легко обнаружить, потому что для этого нужно знать части обоихъ іоновъ въ данномъ растворѣ. Хотя эта задача не представляется поразрѣши-

мой, тѣмъ не менѣе она настолько сложна, что касаться ея здѣсь невозможно.

Напротивъ, для открытiя и опредѣленiя сѣрной кислоты съ помощью баріевыхъ соединенiй оказывается безразлично, въ какомъ отношенiи имѣются въ растворѣ іоны HSO_4' и SO_4'' . Осажденiемъ въ видѣ сѣрнокислаго барiя, конечно, сперва удаляется только іонъ SO_4'' ; но какъ только это произошло, изъ іона HSO_4' образуется вновь SO_4'' , который опять осаждается, пока вся сѣрная кислота практически не будетъ осаждена. Только когда концентрація водороднаго іона весьма велика и когда, слѣдовательно, имѣется растворъ очень кислый, остается неразложеннымъ измѣримое количество іона HSO_4' , и дальше не осаждается. Отсюда вытекаетъ правило, что осажденiе сѣрнокислаго барiя слѣдуетъ производить въ неслишкомъ кисломъ растворѣ.

Разложенiе сѣрной кислоты. Сѣрная кислота—довольно прочное вещество. Дальнѣйшему окисленiю она подвергается только при особыхъ условiяхъ, именно при дѣйствии электрическаго тока. Наоборотъ, возстановленiе наступаетъ легче, и такими процессами пользуются для приготовленiя двуокиси сѣры. Это происходитъ, напримѣръ, при нагреванiи сѣрной кислоты съ мѣдью.

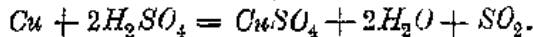
Мѣдь,—двухзначный металлъ, сульфатъ котораго имѣетъ формулу $CuSO_4$. При нагреванiи мѣди съ сѣрной кислотой происходитъ сначала обычное вытѣсненiе водорода металломъ:



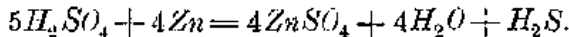
однако водородъ не выдѣляется, но окисляется на счетъ другого моля сѣрной кислоты; она возстановляется до сѣрнистой кислоты, которая сейчасъ же распадается на ангидридъ и воду, по уравненiю:



Оба процесса можно связать въ одну формулу и получается



Подобно мѣди, относятся ртуть и серебро. Съ цинкомъ возстановленiе идетъ еще дальше, въ нѣкоторыхъ случаяхъ до образованiя сѣрво водорода:

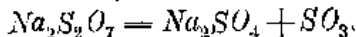


Такое возстановленiе наступаетъ лишь въ нѣсколько концентрированныхъ растворахъ; разведенная сѣрная кислота реагируетъ съ цинкомъ, выдѣляя водородъ:

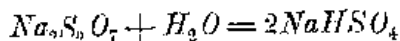


Пиросѣрная кислота. Указанное на стр. 279 соединенiе сѣрной кислоты съ сѣрнымъ ангидридомъ представляетъ особую кислоту, такъ-называемую пиросѣрную кислоту. Соединенiе существуетъ не только само по себѣ, но даетъ соответствующiе соли, напримѣръ, натровую соль $Na_2S_2O_7$. Получаются эти соли нагреванiемъ кислыхъ сульфатовъ, напримѣръ, $2HNaSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$.

При болѣе сильномъ нагреванiи соли теряютъ сѣрный ангидридъ и переходятъ въ нормальные сульфаты, напримѣръ,



Между тѣмъ слѣдуетъ особенно отмѣтить, что въ водномъ растворѣ соответствующій іонъ $S_2O_7^{2-}$ неизвѣстенъ. При раствореніи пиросульфата, присоединяя элементы воды, переходятъ въ кислые сульфаты:



и процессъ, повидимому, происходитъ такъ быстро, что до сихъ поръ не удалось опредѣлить различія между растворомъ пиросульфата и растворомъ такой же концентрации соответствующаго кислаго сульфата.

Впрочемъ, экспериментальныя данныя у другихъ кислотъ подобнаго состава показываютъ случаи, въ которыхъ легко можно доказать различія между іонами нормальныхъ кислотъ и соответствующихъ пирокислотъ.

Термохимическія отношенія. Теплота образованія жидкаго сернаго ангидрида изъ элементовъ составляетъ $432J$ ($104K$). Теплота испаренія его — $49J$ ($11,7K$), слѣдовательно, теплота образованія его пара, составляетъ $383J$ ($91,5K$). Такъ какъ теплота образованія сернистаго ангидрида составляетъ $297J$ ($71K$), то онъ, сгорая въ серный ангидридъ, могъ бы выдѣлить $86J$ ($20,5K$). Несмотря на такое громадное количество тепла, этотъ процессъ происходитъ лишь весьма медленно и не сполна и, чтобы сдѣлать его технически пригоднымъ, необходимо ускорять съ помощью катализаторовъ (напримѣръ, платины).

Въ водѣ серный ангидридъ растворяется съ большимъ выдѣленіемъ тепла $164J$ ($39K$). Серная кислота, H_2SO_4 , растворяется въ водѣ съ 75 до $88J$ (тепловой эффектъ еще замѣтно возрастаетъ такъ же при сильномъ разжиженіи); образованіе серной кислоты изъ сернаго ангидрида и воды выдѣляетъ, слѣдовательно, около $85J$ ($20K$).

Теплота нейтрализаціи серной кислоты оказывается неодинаковой, смотря по тому, образуется ли кислота, или нейтральная соль. Если къ одному молю H_2SO_4 въ слабомъ растворѣ прибавить одинъ моль жидкаго натра, такъ чтобы получилась кислая соль ($H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$), то выдѣляется $62J$ ($15K$); второй моль жидкаго натра даетъ нѣсколько большее выдѣленіе тепла, именно $69J$ ($16K$).

Уже на основаніи значительнаго выдѣленія тепла при раствореніи серной кислоты въ водѣ можно заключить, что распадъ кислоты на ея іоны совершается съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Въ опытахъ, въ которыхъ пользовались полунормальными растворами, первая стадія диссоціаціи $H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$ проходила довольно полно, а вторая $HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$ примѣрно, на половину. При дѣйствіи первого моля жидкаго натра сначала развивается нормальная теплота нейтрализаціи; избытокъ въ $5J$ происходитъ отъ того, что, благодаря потребленію водороднаго іона, дальнѣйшая часть іона HSO_4^- распадается на $H^+ + SO_4^{2-}$. При нейтрализаціи вторымъ молемъ жидкаго натра распадъ становится полнымъ, потому что нейтральный растворъ содержитъ въ себѣ только іонъ SO_4^{2-} , и отсюда происходитъ избытокъ въ $12J$ сверхъ нормальнаго значенія.

Для точнаго вычисленія теплотъ диссоціаціи пока не имѣется соответствующихъ изслѣдованій. Можно только утверждать, что въ обѣихъ стадіяхъ диссоціаціи совершается у серной кислоты съ значительнымъ образованіемъ теплоты (20 до $40J$).

Е. Другія кислородныя кислоты серы.

Надсерная кислота. Разведенная серная кислота выделяет при электролизѣ на катодѣ водородъ, на анодѣ кислородъ, и притомъ въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ эти элементы образуютъ воду. Поэтому долгое время процессъ представляли себѣ такимъ образомъ, какъ будто вода — электролитъ и серная кислота имѣла назначеніе только сдѣлать воду „лучшимъ проводникомъ“. Не говоря о томъ, что неизвѣстна причина, почему бы серная кислота должна дѣлать воду лучшимъ проводникомъ, въ настоящее время мы знаемъ, что въ растворѣ преимущественно оказываются іоны серной кислоты $2H^+$ и SO_4^{--} , которые и обуславливаютъ электропроводность.

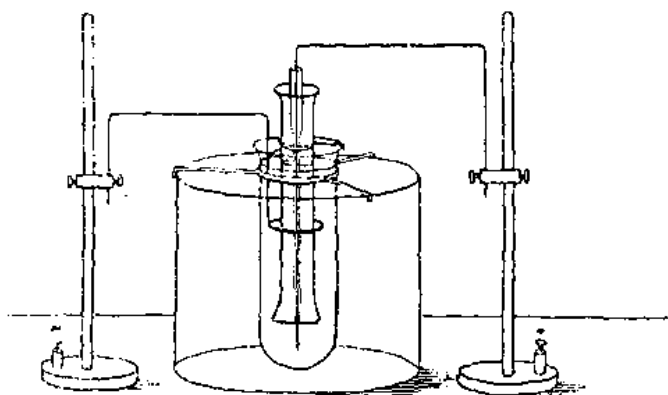
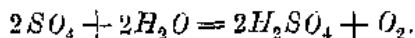


Рис. 88.

Образованіе водорода на катодѣ, судя по этому, понять легко. Образованіе кислорода прежде всего (хотя, можетъ быть, не совсемъ правильно) можно представить себѣ такъ, что тамъ разряжается іонъ SO_4^{--} . Такъ какъ химическаго соединенія SO_4 (не-іона) не существуетъ, то наступаетъ взаимодѣйствіе съ водою и обратное образованіе серной кислоты и выдѣленіе кислорода



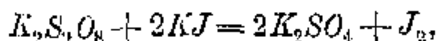
Что даетъ некоторую опору такому представленію, это — отношеніе концентрированной кислоты при электролизѣ. Если такую кислоту, скажемъ, 50%, въ охлажденномъ состояніи подвергнуть дѣйствию электрическаго тока, то, какъ и раньше, на катодѣ появляется водородъ, а на анодѣ не обнаруживается кислорода, но къ серной кислотѣ примѣшивается новое соединеніе, имѣющее особенныя свойства и оказывающееся въ чистомъ состояніи кислотой, формула которой — $H_2S_2O_8$.

Образованіе этого вещества, т.-е. *надсерной кислоты*, объясняется слѣдующимъ образомъ. Въ концентрированномъ растворѣ серная кислота,

въ сущности диссоциирована согласно первой стадіи на H и HSO_4' . Ионъ HSO_4' разряжается на анодѣ и, удваивая свой нормальный вѣсъ, переходитъ въ надѣрную кислоту. Еще легче происходитъ образование, когда, вмѣсто сѣрной кислоты, электролизуется одна изъ ея кислыхъ солей. Они также даютъ ионъ HSO_4' , напримеръ, $NaHSO_4 \rightleftharpoons Na^+ + HSO_4'$. Особенно калийная соль надѣрной кислоты довольно трудно растворяется и выдѣляется вкормѣ при электролизѣ кислаго сульфата, въ видѣ кристаллической массы.

Опытъ лучше всего производить въ аппаратѣ, представленномъ на рис. 88.

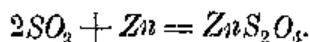
Надѣрная кислота и ея соли легко переходятъ, теряя кислородъ, въ сѣрную кислоту и въ сульфаты. Поэтому они дѣйствуютъ, какъ окислительныя средства; и, какъ таковыя, находятъ разностороннее техническое примѣненіе. Чтобы показать окисляющее дѣйствіе, ихъ смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ раствора іодистаго калия. По формулѣ



выдѣляется свободный іодъ, который легко узнать по образовавшемуся бурому цвѣту раствора.

Водородосѣрнистая кислота. Помимо описанныхъ кислотъ, сѣра образуетъ съ кислородомъ и водородомъ еще много другихъ соединений, которыя все обладаютъ кислотными свойствами. Изъ нихъ нѣкоторыя имѣютъ важное техническое и научное значеніе; другія пока еще не нашли замѣтнаго примѣненія.

Прежде всего слѣдуетъ упомянуть самую низшую степень окисленія—водородосѣрнистую кислоту. Въ видѣ цинковой соли она получается при дѣйствіи металлическаго цинка на сѣрнистую кислоту:



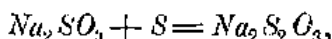
Судя по этому, свободная кислота (въ чистомъ видѣ неизвѣстна) имѣла бы формулу $H_2S_2O_4$.

Наиболѣе отличительное свойство кислоты составляетъ ея быстрое восстанавливающее дѣйствіе. Въ результатѣ оно не можетъ быть, понятно, сильнѣе, чѣмъ у цинка, который служилъ для восстановленія сѣрнистой кислоты; однако, по отношенію къ нѣкоторымъ веществамъ она отличается отъ цинка быстротой дѣйствія. Такъ, особенно газообразный кислородъ почти моментально поглощается растворомъ и поэтому ею пользуются для объемнаго опредѣленія раствореннаго въ водѣ или другихъ жидкостяхъ свободного кислорода. Индикаторомъ при этомъ служитъ органическая краска индиго, которая восстанавливается сѣрнистой кислотой въ безцвѣтное соединеніе, а кислородъ снова сообщаетъ ему первоначальный синій цвѣтъ.

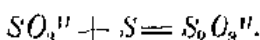
Сѣрноватистая кислота. Ионъ сѣрнистой кислоты SO_3'' легко поглощаетъ кислородъ и переходитъ въ ионъ сѣрной SO_4'' ; точно также, поглощая одинъ соединительный вѣсъ сѣры, онъ превращается въ ионъ S_2O_8'' , который называютъ иономъ *сѣрноватистой кислоты*. Можно представлять себѣ, что онъ построенъ подобно иону сѣрной кислоты,

причемъ нужно допустить только, что поглощенный атомъ сѣры „становится въ то же самое положеніе“ или получаетъ ту же самую функцію, какую имѣетъ послѣдній атомъ кислорода въ сѣрной кислотѣ. Хотя такое предположеніе по необходимости носить много неопредѣленнаго, тѣмъ не менѣе оно является выраженіемъ нѣкоторыхъ экспериментальныхъ фактовъ.

Весьма замѣчательный фактъ представляетъ непрочность сѣриноватистой кислоты или, другими словами, несовмѣстимость іоновъ S_2O_3'' и H^+ . Какъ уже указано, натровая соль этой кислоты образуется со-всѣмъ легко при дѣйствіи сѣры на сульфитъ натрія; стоять только концентрированный растворъ сульфита нагревать съ сѣрой, чтобы сей-часъ же вызвать реакцію:



или въ видѣ іоновъ:



Но при подкисленіи жидкости черезъ нѣсколько моментовъ насту-паетъ помутненіе отъ выдѣлившейся сѣры, и образованіи сѣристой кислоты:



Реакціи довольно чувствительна относительно водороднаго іона; уже очень незначительныя количества его, какія имѣются въ слабыхъ кислотахъ, вызываютъ реакцію. Поэтому совершенно прозрачныя растворы сѣриноватистокислаго натра скоро становятся мутными не только отъ прибавленія нѣсколькихъ капель какой-либо изъ кислотъ, но и при дѣйствіи находящейся въ воздухѣ слабой угольной кислоты (см. ниже). Поэтому такіе растворы не могутъ сохраняться прозрачными при до-ступѣ воздуха; хотя дѣйствіе совершается лишь медленно, однако, че-резъ нѣкоторое время—часами и даже днями—находятъ замѣтную сине-нагобѣдную муть отъ слѣдовъ выдѣлившейся сѣры.

* Благодаря присутствію сульфитовъ, разложеніе задерживается или совершенно устраняется. Чѣмъ больше имѣется сульфита, тѣмъ больше можно прибавить водороднаго іона, т.е. тѣмъ сильнѣе можетъ быть подкислена жидкость, безъ того, чтобы выдѣлилась сѣра.

* Эти отношенія становятся понятными на основаніи уравненій реакціи между имѣющимися іонами:



И такъ образуется первичный іонъ сѣристой кислоты вмѣстѣ съ сѣрой, а такъ какъ этотъ іонъ довольно устойчивъ, то реакція происходитъ, главнымъ образомъ, въ одномъ направленіи (слѣва направо), пока кон-центрація водороднаго іона не сдѣлается весьма малой.

* Но если концентрація первичнаго іона сульфита возрастаетъ, то и водороднаго іона требуется больше для того, чтобы могло быть рав-новѣсіе, т.е. чтобы растворъ могъ содержать опредѣленное количество кислоты, не выдѣляя сѣры. На этомъ основывается предохраняющее дѣйствіе сѣристой кислоты или сульфита натрія на сѣриноватистокис-

лей натръ; растворъ можетъ быть тѣмъ кислѣе, не выдѣляя сѣры, чѣмъ больше въ немъ содержится сульфита.

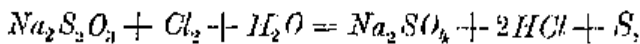
* Дальнѣйшее замѣчательное свойство процесса составляетъ то, что онъ требуетъ замѣтнаго времени. Если смѣшавъ разведенные (приблизительно 0,1 нормальные) растворы сѣрноватистокислого натра и соляной кислоты, то жидкости сначала остается совершенно прозрачною и лишь спустя полминуты наступаютъ внезапное помутнѣнiе отъ выдѣлившейся сѣры. Чѣмъ сильнѣе разбавлена жидкость, тѣмъ больше проходитъ времени; равнымъ образомъ время увеличивается съ пониженiемъ температуры.

* Не слѣдуетъ представлять себѣ это явленiемъ, въ такомъ видѣ, что сѣрноватистая кислота остается въ теченiе опредѣленнаго времени въ растворѣ безъ измѣненiя и затѣмъ претерпѣваетъ внезапное разложение. Скорѣе нужно допустить, что разложение начинается тотчасъ же, какъ только жидкости смѣшались. Но сначала образовывавшаяся сѣра остается въ растворѣ, и только когда она достигаетъ опредѣленной концентрации или когда произойдетъ опредѣленное измѣненiе въ состоянiи сѣры, обнаруживается реакцiя, т.-е. выдѣленiе бѣлыхъ кристалловъ сѣры.

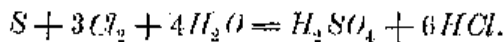
* Какъ можно ожидать (стр. 251), выдѣлявшаяся сѣра сначала аморфна; впрочемъ, она имѣетъ другiя свойства, нежели аморфная сѣра, приготовленная быстрымъ осажденiемъ.

Изъ числа различныхъ сѣрноватистыхъ солей самая извѣстная и наиболѣе употребительная—натровая соль $Na_2S_2O_3$. Она готовится въ громадныхъ количествахъ отчасти указаннымъ способомъ, наибольшая же, впрочемъ, часть изъ отбросовъ газоваго производства.

Примѣненiе сѣрноватистыхъ солей основывается отчасти на ихъ способности растворять соли тяжелыхъ металловъ, о чемъ придется говорить позднѣе, отчасти на томъ, что она представляетъ восстанавливающее средство. Хлоромъ соль окисляется сначала въ сульфатъ плюсъ сѣру.



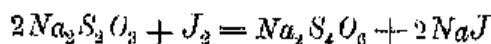
затѣмъ избытокъ хлора превращаетъ сѣру въ сѣрную кислоту



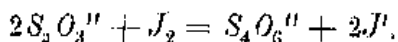
Такимъ образомъ, соль можетъ разрушить большiя количества свободного хлора, т.-е. перевести въ хлористый водородъ. Поэтому ею пользуются для удаленiя избытка хлора изъ волоконъ и тканей, отбѣленныхъ хлоромъ, который могъ бы дѣйствовать разрушающимъ образомъ; благодаря такому дѣйствию, соль называется *иттихлоромъ*.

* Изъ тканей и прики продукты окисленiя сѣрноватистыхъ солей, а также избытокъ ихъ необходимо удалить тщательнымъ промыванiемъ водою; при удаленiи хлора изъ выбѣленныхъ бумажныхъ волоконъ избытокъ если обычно остается, и многiе сорта писчей бумаги и картона содержатъ поэтому сѣрноватистокислый натръ. Въ некоторыхъ случаяхъ объ этомъ важно знать.

Иначе окисляется сѣрноватистокислый натръ свободнымъ iодомъ. Процессъ совершается по схемѣ:



или въ іонахъ



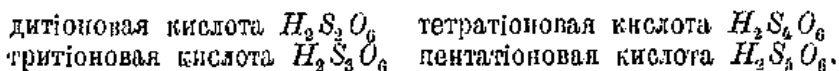
Получается, слѣдовательно, не сульфатъ, но новая соль съ двузначнымъ іономъ S_4O_6'' . Соответствующую кислоту называютъ *тетратіоновою кислотой*. Позднѣе она будетъ рассмотрѣна въ связи съ близкими къ ней веществами; здѣсь же насъ интересуетъ лишь превращеніе сѣрноватистокислаго натра.

Указанный процессъ совершается чрезвычайно быстро и рѣзко; поэтому его можно положить въ основу превосходнаго объемнаго метода. Прежде всего можно измѣрить свободный іодъ съ помощью титрованнаго раствора сѣрноватистокислаго натра. Затѣмъ можно опредѣлять количественно всѣ тѣ вещества, которые освобождаютъ изъ іодистаго калия пропорціональное количество іода, наиримѣръ, хлоръ или бромъ. Наконецъ, можно опредѣлять всѣ тѣ вещества, которые связываютъ свободный іодъ, заставляя ихъ дѣйствовать на опредѣленное количество іода въ избыткѣ, растворенное въ іодистомъ калии, и обратно измѣряя остатокъ сѣрноватистокислымъ натромъ.

Достоинство метода, помимо разнообразія его примѣненій, основывается еще существеннымъ образомъ на томъ, что водный растворъ сѣрноватистокислаго натра, хотя и представляетъ энергичный восстановитель, подъ влияніемъ свободного кислорода воздуха не окисляется или, вѣрнѣе, окисляется лишь крайне медленно. Дѣйствительно, сейчасъ указанные анализы всѣ можно было бы производить съ сульфитомъ натрія, вмѣсто сѣрноватистаго натра; однако, здѣсь затрудненіе лежитъ въ сильной измѣняемости этого раствора на воздухѣ, что дѣлаетъ работу менѣе удобной и потому менѣе точной.

Какъ видно изъ рассмотрѣнаго уравненія $2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$ или $2S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2J'$, при реакціи между іодомъ и сѣрноватистокислымъ натромъ не образуется и не исчезаетъ водородныхъ и гидроксильныхъ іоновъ. Это значитъ, что жидкость остается нейтральной, если она была раньше нейтральной, или, если она раньше была кислой, сохраняетъ степень своей кислотности ¹⁾. Важно обратить вниманіе на это обстоятельство, такъ какъ оно находитъ иногда аналитическое примѣненіе.

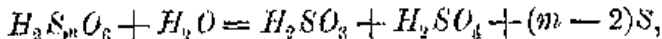
Политіоновыя кислоты. Далѣе, сѣра образуетъ съ водородомъ и кислородомъ цѣлый рядъ двухосновныхъ кислотъ, составъ которыхъ обнаруживаетъ известнаго рода сходство и которая поэтому обозначаются соответственными названіями. Это слѣдующія кислоты:



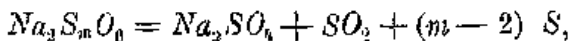
Слѣдовательно, эти кислоты содержатъ въ себѣ на два соединительныхъ вѣса водорода и шесть вѣсовъ кислорода отъ двухъ до пяти соединительныхъ вѣсовъ сѣры. Послѣднія числа выражаются въ названіяхъ кислотъ.

¹⁾ Жидкость не должна быть щелочной, потому что свободный іодъ не можетъ существовать на ряду со щелочью.

Всѣ „диціоновыя кислоты“, какъ онѣ вообще называются, представляютъ легко разлагающіяся вещества, извѣстныя лишь въ слабыхъ водныхъ растворахъ въ видѣ солей, но не въ чистомъ состояніи. Ихъ растворы при продолжительномъ стояніи распадаются по уравненію:

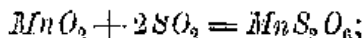


значить, онѣ даютъ сѣрнистую кислоту, сѣрную и сѣру. Только диціоновая кислота даетъ лишь два первыхъ вещества и не выделяетъ сѣры. Эти процессы происходятъ какъ съ свободными, растворенными въ водѣ, кислотами, такъ и съ солями. Впрочемъ, скорость ихъ при обыкновенной температурѣ не велика: у солей практически она равна нулю. Соответственнымъ повышеніемъ температуры, напротивъ, можно окончить реакцію въ нѣсколько мгновеній. При этомъ соли переходятъ въ сульфаты, между тѣмъ какъ сѣрнистый ангидридъ выделяется, а иногда выделяется и сѣра. Это происходитъ по формулѣ



гдѣ для примѣра взята натровая соль.

Диціоновая кислота. Приготовленіе названныхъ кислотъ въ различныхъ случаяхъ неодинаково. *Диціоновая кислота* получается въ видѣ ея марганцовой соли, если пропускать сѣрнистый ангидридъ въ холодную воду, содержащую во взмученномъ состояніи тонкій порошокъ перекиси марганца. Въ то время, какъ при высокой температурѣ въ этомъ случаѣ образуется только сѣрнокислой марганецъ: $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$, при низкой температурѣ и осторожномъ дѣйствіи—диціоновекислый марганецъ по формулѣ



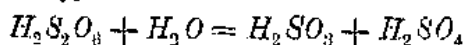
соль въ водѣ растворяется, и ходъ реакціи можно прослѣдить по постепенному исчезанію перекиси марганца.

Чтобы получить изъ марганцовой соли свободную кислоту, растворъ разлагаютъ гидратомъ окиси барія. Тогда выделяется гидратъ окиси марганца, и изъ раствора выпариваніемъ и кристаллизацией можно получить въ чистомъ видѣ баріеву соль диціоновой кислоты ¹⁾. При разложеніи раствора соли слабой сѣрной кислотой осаждаются въ осадкѣ трудно растворимый сульфатъ барія (стр. 284) и въ растворѣ остается свободная диціоновая кислота.

* Если и изъ данныхъ веществъ, могутъ образоваться различные продукты, то первымъ дѣломъ образуются наименѣе прочные. Этотъ важный и общій законъ былъ рассмотрѣнъ при дѣйствіи хлора на растворы фдмаго натра; здѣсь мы имѣемъ другой примѣръ. Безъ этого закона мы совершенно не имѣли бы возможности изучать непрочныя соединенія.

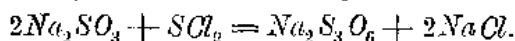
1) При реакціи всегда образуется вмѣстѣ съ диціоновой солью немного сульфата. При обработкѣ гидратомъ окиси барія послѣдній переходитъ въ осадокъ въ видѣ трудно растворимаго сѣрнокислаго барія, и растворъ содержитъ чистую диціоновекислую соль.

Водный растворъ дитионовой кислоты имѣетъ сильно кислый вкусъ и сильно кислую реакцію. При попыткахъ сконцентрировать выпариваніемъ онъ скоро начинаетъ давать запахъ сѣрнистаго ангидрида и имѣть съ тѣмъ въ немъ появляется сѣрная кислота. Распаденіе этой кислоты происходитъ по уравненію

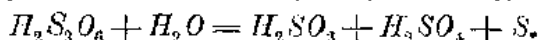


и протекаетъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ концентрированнѣе растворъ. Характернаго реактива, осаждающаго дитионовую кислоту или, лучше, іонъ $S_2O_8^{''}$, неизвѣстно, такъ какъ она образуетъ исключительно растворимыя соли. Открытіе и опредѣленіе ея основывается на превращеніи въ сѣрнистую и сѣрную кислоту *безъ* выдѣленія сѣры.

Тритионовая кислота. Соли этой кислоты получаютъ при различныхъ реакціяхъ, изъ которыхъ самую понятную представляетъ дѣйствіе двухлористой сѣры (стр. 294) на сѣристокислый натръ:

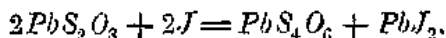


Свободная кислота мало изучена въ слабомъ водномъ растворѣ, потому что крайне быстро распадается на сѣрнистую кислоту, сѣрную и сѣру:



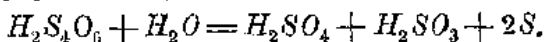
И здѣсь мы имѣемъ случай, что іонъ $S_3O_6^{''}$, довольно постоянный въ нейтральныхъ растворахъ, т.-е. при отсутствіи водороднаго іона, въ присутствіи его сейчасъ же претерпѣваетъ превращеніе. Причину опять слѣдуетъ искать въ томъ, что въ послѣднемъ случаѣ могутъ получаться болѣе прочныя вещества, которыя требуютъ водороднаго іона для своего образованія.

Тетратионовая кислота. Образованіе этой кислоты при дѣйствіи іода на сѣриоватистокислый натръ было уже описано на стр. 290. Для полученія свободной кислоты пользуются свинцовой солью сѣриоватистой кислоты, разлагая ее опредѣленнымъ количествомъ іода по уравненію:

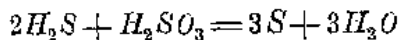


Совершенно такъ, какъ при соответствующей реакціи съ натровой солью, получается тетратиновокислый свинецъ и іодистый свинецъ. Первый переходитъ въ растворъ, послѣдній осаждается. Изъ фильтрованного раствора осаждаютъ свинецъ осторожнымъ прибавленіемъ слабой сѣрной кислоты въ видѣ трудно растворимаго сѣриокислаго свинца, между тѣмъ какъ тетратионовая кислота остается въ растворѣ.

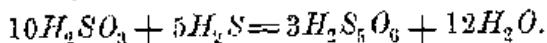
Этотъ растворъ имѣетъ кислый вкусъ и сильно кислую реакцію и оказывается гораздо менѣе прочнымъ, тѣмъ растворъ дитионовой кислоты. Онъ скоро выдѣляетъ сѣру, одновременно образуя сѣрнистый ангидридъ и сѣрную кислоту. Разложеніе идетъ по уравненію:



Пентатионовая кислота получается при пропускании сѣроводорода въ водный растворъ сѣриистой кислоты. Часть веществъ, по формулѣ



просто разлагается на серу и воду, другая же часть образует пента-тионовую кислоту и воду по формулѣ



Фильтрованиемъ можно отдѣлить нѣкоторую часть серы, но другая часть оказывается въ столь тонко раздробленномъ состояннн, что ведетъ себя почти какъ растворенное вещество и въ особенности не задерживается фильтромъ. Приготовляя изъ этого раствора соль пента-тионовой кислоты, перекристаллизовавши ее и т. д., удается получить соединеннн пента-тионовой кислоты въ чистомъ видѣ. Впрочемъ, здѣсь не мѣсто входить въ описаннн весьма кропотливыхъ операций, связанныхъ съ ея приготовленнемъ.

Пента-тионовая кислота также неустойчива и легко распадается на сернистую кислоту, серную и серу.

Растворы, содержащнн какую-нибудь соль высшихъ окислительныхъ кислотъ, скоро превращаются такимъ образомъ, что получаютъ другнн; такъ, напримѣръ, соль три-тионовой кислоты переходитъ въ соли ди-тионовой и тетра-тионовой кислотъ. Уравненнн для натровой соли — $2Na_2S_3O_6 = Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6$ и одинаково для другихъ веществъ. Поэтому очень трудно получать эти соединеннн въ чистомъ состояннн.

Г. Галогенныя соединеннн серы.

Хлористыя соединеннн серы. Если пропускать токъ сухого хлора черезъ серу, слегка нагрѣтую въ ретортѣ, то получается краснорубрал жидкость, перегоняющаяся при 138° и обладающая весьма неприятнымъ запахомъ; это—хлористое соединеннн серы; его составъ выражается формулой S_2Cl_2 ; оно называется *хлористой серой*.

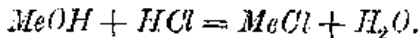
Хлористая сера оказывается растворителемъ для серы, потому что поглощаетъ значительныя количества серы. Путемъ перегонки можно снова отдѣлить легко летучую хлористую серу отъ трудно летучей серы. Во влажномъ воздухѣ и вообще подои хлористая сера разлагается; хлоръ переходитъ въ хлористый водородъ, между тѣмъ сера выдѣляется отчасти какъ таковая, отчасти образуетъ сернистую и сернистую кислоту. Отношеннн этихъ двухъ кислотъ зависятъ отъ количества воды, и поэтому процессъ нельзя представить уравненнемъ съ определенными коэффициентами.

Хлористая сера находитъ техническое примененнн для вулканизации каучука. Последннй, поглощая серу, становится эластичнѣе и устойчивѣе относительно колебаннй температуры.

Если въ хлористую серу пропускать далѣе хлоръ, то онъ поглощается, хотя въ измѣняющихся отношенняхъ, которыя зависятъ отъ температуры и давленнн. На основаннн изслѣдованнй въ этомъ направленнн имѣются указаннн, что образуется два соединеннн состава SCl_2 и SCl_4 ; впрочемъ, эти изслѣдованнн требуютъ пересмотра съ точки зрѣннн ученнн о химическомъ равновѣснн, прежде чѣмъ ими можно будетъ воспользоваться для точныхъ выводовъ. Полученныя такимъ путемъ вещества мало отличаются по внѣшнему виду отъ хлористой серы. Но

такъ какъ они отщепляютъ хлоръ, то запахъ этого элемента обнаруживается одновременно съ запахомъ соединенія.

Хлористыя производныя сѣрной кислоты. При нейтрализаціи какого-нибудь основанія соляной кислотой получается хлористое соединеніе даннаго металла вмѣстѣ съ водой по формулѣ:



Формально можно представить себѣ процессъ такъ, какъ будто гидроксилъ замѣщается хлоромъ; поэтому является вопросъ, не могутъ ли и другія гидроксильныя соединенія испытывать такое замѣщеніе?

Тенерь, въ сѣрной кислотѣ, какъ и во всѣхъ кислородныхъ кислотахъ, можно допустить, что водородъ связанъ съ кислородомъ въ формѣ гидроксила, и законность этого допущенія вытекаетъ изъ того, что фактическія реакціи этихъ веществъ находятся въ согласіи съ такимъ допущеніемъ.

Такъ, на самомъ дѣлѣ бываютъ производныя сѣрной кислоты, находящіяся къ ней въ такомъ же отношеніи, какъ и хлористые металлы къ гидратамъ окисей металловъ; этимъ подтверждается предположеніе, что въ сѣрной кислотѣ водородъ и кислородъ связаны въ гидроксилъ.

* Вышеназванныя соединенія не составляютъ какого-нибудь „доказательства“ въ пользу этого допущенія. Фактическое явленіе состоитъ въ томъ, что элементы *O* и *H* выдѣляются въ отношеніи *OH* и въ то же время замѣщаются *Cl*. Нельзя утверждать, что оба элемента должны быть раньше связанными для того, чтобы они могли выдѣляться вмѣстѣ, потому что есть масса случаевъ, когда нельзя провести такое допущеніе. Это допущеніе имѣеть, слѣдовательно, только одну цѣль — указать, что данная реакція происходитъ часто и легко.

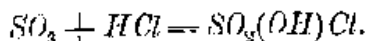
* На такихъ отношеніяхъ основываются всѣ такъ-называемыя „конституціонныя формулы“ веществъ. Онѣ являются краткимъ выраженіемъ фактически наблюдаемыхъ химическихъ реакцій. Но такъ какъ послѣднія вообще, кромѣ химической природы веществъ, зависятъ еще отъ другихъ условій, каковы температура, давленіе, присутствіе другихъ веществъ, то можно предвидѣть, что та или другая конституціонная формула лишь въ известномъ объемѣ можетъ представлять отношеніе даннаго вещества и тѣмъ скорѣе можетъ оказаться неудовлетворительной, тѣмъ глубже и шире изучается химическое отношеніе вещества.

* Въ случаѣ надобности, такое разнообразіе можно выражать, допуская нѣсколько конституціонныхъ формулъ, однако такой пріемъ употребляется лишь за неимѣніемъ лучшаго. Для полнаго представленія химическихъ отношеній потребовалось бы числовое обозначеніе взаимныхъ соотношеній всевозможныхъ процессовъ превращенія вещества. Отъ такой точки зрѣнія современная химія, разумѣется, еще далека.

Если сѣрную кислоту изобразить какъ гидроксильное соединеніе, то получается формула $SO_2(OH)_2$. Группу атомовъ SO_2 называютъ сульфуриломъ, такъ что два возможныхъ хлористыхъ производныхъ имѣли бы нижеслѣдующія формулы и названія:

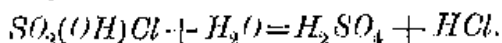
$SO_2(OH)Cl$ —хлористый сульфоксилъ или хлорсульфоновая кислота ¹⁾,
 SO_2Cl —хлористый сульфуриль.

Хлорсульфоновая кислота получается изъ сернаго ангидрида и хлористаго водорода, которые соединяются при слабомъ нагреваніи:



Образуется безцвѣтная жидкость, которая кипитъ при 152° и имѣетъ плотность 1,7.

На воздухѣ хлорсульфоновая кислота дымитъ, потому что съ водянымъ паромъ она превращается въ трудно летучую серную кислоту и соляную кислоту:



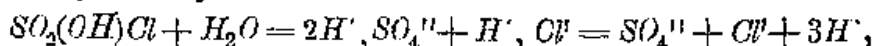
Эта реакція, т.-е. обратное образованіе первоначальной кислоты изъ ея хлористаго производнаго дѣйствию воды, представляетъ общую реакцію хлористыхъ производныхъ кислотъ.

* Въ этомъ отношеніи хлористыя производныя кислоты существенно отличаются отъ хлористыхъ металловъ, съ которыми они *формально* сходны (стр. 295). Между тѣмъ какъ гидраты окисей металловъ и хлористый подородъ превращаются въ хлористые металлы и воду, хлористыя производныя кислоты, наоборотъ, при дѣйствіи воды превращаются въ гидраты окисей и соляную кислоту. Реакція $RCl + H_2O = R.OH + HCl$ происходитъ, слѣдовательно, въ первомъ случаѣ слѣва направо, во второмъ—справа направо.

* Если вспомнить, теперь, что ни одинъ химическій процессъ, принципиально говоря, не можетъ протекать сплошн, то можно будетъ сказать, что оба случая существенно отличаются тѣмъ, что одна или другая сторона уравненія реакціи значительно преобладаетъ. Или, какъ можно указать примѣнительно къ разъясненіямъ на стр. 242, хлористыя производныя кислоты претерпѣваютъ подъ влияніемъ воды почти полный гидролизъ.

* Между тѣмъ какъ разсужденія, до сихъ поръ веденныя, имѣли своимъ предметомъ реакцію разсматриваемыхъ веществъ съ малымъ количествомъ воды, процессы при раствореніи въ большомъ количествѣ воды должны быть разсматриваемы особенно. При этихъ условіяхъ можетъ наступить образованіе іоновъ и вообще *имѣютъ мѣсто реакціи, при которыхъ образуются особенно прочныя, устойчивыя іоны*. Къ числу ихъ первымъ дѣломъ слѣдуетъ причислить хлорный іонъ.

При разложеніи хлорсульфоновой кислоты большимъ количествомъ воды наступаетъ процессъ:



т.-е. образуются іоны серной и соляной кислоты. Такъ какъ обѣ эти кислоты въ значительной степени распадаются на іоны, т.-е. образуютъ весьма прочныя іоны, то практически реакція происходитъ сплошн.

¹⁾ Названіе происходитъ отъ того, что въ органической химіи извѣстно очень много производныхъ серной кислоты съ формулой RSO_2OH (гдѣ R представляетъ сложный „радикалъ“), которые называютъ сульфоновыми кислотами.

Способность кислоты, отщепляющей хлористому производному, образовывать прочные ионы будетъ, следовательно, повышать разлагаемость хлористаго производнаго водой.

Согласно этимъ разсужденіямъ придется допустить, что могутъ оказаться гидроксильныя соединенія, которые стоятъ между кислотами и основаниями въ такомъ положеніи, что обѣ стороны уравненія реакціи до извѣстной степени уравниваются. Следовательно, въ однихъ отношеніяхъ они будутъ вести себя, какъ кислоты, въ другихъ, какъ основанія. Вскорѣ мы будемъ имѣть случай указать на такія вещества.

Другое хлористое производное серной кислоты, *хлористый сульфуриль*, SO_2Cl_2 , образуется непосредственнымъ соединеніемъ сернистаго ангидрида съ хлоромъ. Процессъ происходитъ, не очень быстро, но съ присутствіемъ небольшого количества камфоры (органическаго соединенія) каталитически значительно ускоряется. Получается соединеніе въ видѣ бесцвѣтной, легко подвижной жидкости, плотность которой 1,67 и точка кипѣнія 69° . Хлористый сульфуриль кипитъ ниже хлорсульфоновой кислоты, что представляетъ примѣръ общаго правила, по которому точка кипѣнія хлористыхъ соединеній лежитъ всегда значительно ниже, чѣмъ точка кипѣнія соответствующихъ гидроксильныхъ соединеній. То же самое оказывается при сравненіи хлорсульфоновой кислоты (152°) съ серной (340°).

На воздухъ хлористый сульфуриль дымитъ лишь немного, потому что съ водой онъ реагируетъ гораздо медленнѣе, чѣмъ хлорсульфоновая кислота. Небольшое количество воды даетъ это соединеніе: $SO_2Cl_2 + H_2O = SO_2(OH)Cl + HCl$; большое количество воды даетъ серную кислоту и соляную: $SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$.

* Такъ какъ разложеніе хлористаго сульфуріала большимъ количествомъ воды совершается гораздо медленнѣе, нежели хлорсульфоновой кислоты, то получается представленіе, какъ будто первый непосредственно переходитъ въ серную кислоту и воду, минуя промежуточную стадію хлорсульфоновой кислоты. Дѣло въ томъ, что образующаяся хлорсульфоновая кислота разлагается далѣе такъ быстро, что во время реакціи ни въ какой моментъ нельзя обнаружить значительнаго количества ея.

* Подобныя отношенія встрѣчаются неоднократно. Такимъ образомъ, во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ имѣющіяся промежуточные стадіи видимымъ образомъ мнутся, нужно имѣть въ виду возможность, что онѣ ускользаютъ отъ наблюденія, благодаря указанному различію въ скорости реакцій.

Кромѣ двухъ хлористыхъ производныхъ серной кислоты, извѣстно еще одно для пирокислоты, именно хлористый пиросульфуриль $S_2O_5Cl_2$. Оно получается изъ хлорсульфоновой кислоты путемъ отнятія воды (съ помощью фосфорнаго ангидрида): $2SO_2(OH)Cl - H_2O = S_2O_5Cl_2$. Онъ представляетъ собой жидкость, похожую на хлорсульфоновую кислоту, только болѣе густую и болѣе плотную (плотность 1,82), точка кипѣнія которой лежитъ при 142° и паръ которой при нагреваніи разлагается на серный и сернистый ангидриды и хлоръ.

Отъ водой хлористой проросульфуриль реагируетъ подобно тому, какъ другіе хлористыя производныя сѣрной кислоты; реакція оказывается не столь энергичной, какъ у хлоросульфоновой кислоты, при чемъ совершается медленнѣе.

II. Соединительный вѣсъ сѣры.

Для опредѣленія этого важнаго соединительнаго вѣса прихвѣтились весьма различные методы, потому что сѣра образуетъ большое число прочныхъ и точно анализируемыхъ соединений. Самое точное число было получено Стасомъ, путемъ опредѣленія отношенія, въ которомъ сѣра и серебро соединяются въ сѣристое серебро. Съ другой стороны, опредѣляли количество серебра, которое можно получить изъ взвѣшеннаго количества сѣрнокислаго серебра, Стасъ имѣлъ данныя для независимаго вычисленія некакого числа.

Изъ 59,4225 серебра, напримѣръ, нагрѣваніемъ въ паряхъ сѣры было получено 68,2482 сѣристаго серебра; оба вѣса стоятъ въ отношеніи 1 : 1,1485. Далѣе 81,023 гр. сѣрнокислаго серебра дали 56,071 гр. серебра, когда оно путемъ нагрѣванія въ токѣ водорода превращено было въ серебро по формулѣ $Ag_2SO_4 + H_2 = H_2SO_4 + 2Ag$. Такъ какъ отношеніе между серебромъ и сѣрой въ сѣристомъ серебрѣ Ag_2S оказывается то же самое, что и въ сѣрнокисломъ серебрѣ, то найденному количеству серебра соответствуетъ 64,3985 серебра плюсъ сѣра или 8,3275 сѣры и остатокъ 16,6245 составляетъ кислородъ. Такъ какъ въ сѣрнокисломъ серебрѣ имѣется четыре соединительныхъ вѣса кислорода на одинъ вѣсъ сѣры, то получается пропорція $4 \times 16 : x = 16,6245 : 8,3275$ и $x = 32,06$. Среднее значеніе вѣховъ такихъ опредѣленій дало число: $S = 32,06$.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

Селенъ и теллуръ.

Общія свѣдѣнія. Подобно хлору, брому и йоду, элементы группы сѣры въ свою очередь образуютъ триаду сходныхъ веществъ съ свойствами, постепенно замѣняющимися по мѣрѣ возрастанія соединительныхъ вѣсовъ. Аналогія соединительныхъ вѣсовъ, прежде всего уясняется изъ слѣдующаго сопоставленія:

хлоръ	35,45	сѣра	32,06
бромъ	79,96	селенъ	79,1
йодъ	126,86	теллуръ	127,3.

Какъ видно, соединительные вѣса соответственныхъ элементовъ двухъ группъ совпадаютъ весьма близко, но въ то время, какъ сѣра

и селенъ имѣють нѣсколько *малыя* значенія, чѣмъ хлоръ и бромъ, у йода и теллура отношеніе обратное.

Сходство обѣихъ группъ обнаруживается также въ томъ, что ихъ первые элементы, т. е. хлоръ и сѣра, въ природѣ встрѣчаются чрезвычайно широко, тогда какъ двѣ другія пары находятся сравнительно скудно. Дальнѣйшія сходства будутъ видны при описаніи селена и теллура.

Селенъ былъ открытъ въ 1817 году Берцеліусомъ въ отбросахъ одной фабрики сѣрной кислоты въ Гриспгольмѣ. Селенъ представляетъ собой элементъ, который, подобно сѣрѣ, можетъ являться въ различныхъ аллотропическихъ формахъ. Осажденный изъ воднаго раствора, онъ оказывается аморфнымъ веществомъ краснаго цвѣта, которое при большомъ разжиженіи получается въ коллоидальномъ состояніи, т. е. видимымъ образомъ растворяется и проходитъ черезъ фильтръ.

Изъ концентрированнаго раствора селенъ получается въ видѣ ярко краснаго осадка, сгустывающагося въ темно-красную плотную массу уже подъ вліяніемъ температуры кипѣнія воды. При 217° селенъ плавится въ темную густую жидкость, застывающую при быстромъ охлажденіи въ аморфную массу съ раковистымъ изломомъ и темно-краснаго цвѣта. Если этотъ аморфный селенъ долгое время держать при температурѣ 100° до 150°, то онъ становится кристаллическимъ, пріобрѣтаетъ сѣрый цвѣтъ и слегка металлическій блескъ. При 650° онъ кипитъ.

Между тѣмъ какъ аморфный селенъ замѣтнымъ образомъ не проводитъ электричества, кристаллическій обладаетъ этимъ свойствомъ.

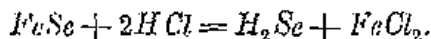
* При этомъ замѣчается специальная особенность, что электропроводность кристаллическаго селена зависитъ отъ *ослащенія*, которое онъ испытываетъ. Его проводимость оказывается тѣмъ значительнѣе, чѣмъ сильнѣе падающій на него свѣтъ. Эти измѣненія наступаютъ въ чрезвычайно короткое время при измѣненіи силы свѣта. На чемъ основывается эта особенность, не выяснено. Впрочемъ, повидимому, въ этомъ играютъ большую роль слѣды постороннихъ веществъ, въ особенности селенистыхъ соединений тяжелыхъ металловъ, примѣшанныхъ къ селену. Не удается также сохранять продолжительное время у свѣточувствительныхъ препаратовъ селена ихъ воспримчивость къ свѣту. Благодаря этому, техническія примѣненія, къ которымъ сильно привлекаетъ указанное свойство, пока весьма ограничены.

Въ своихъ соединеніяхъ селенъ очень походитъ на сѣру, такъ какъ селенистый водородъ, селенистая и селеновая кислоты имѣють не только такой же самый составъ, какой соответствующія соединенія сѣры, но и относятся отчасти сходно. Эти сходства и различія выясняются изъ specialнаго описанія отдѣльныхъ веществъ. Соединительный вѣсъ селена $Sc = 79,1$.

Селенистый водородъ H_2Se . Селенистый водородъ представляетъ собой безцвѣтный газъ съ весьма неприятнымъ запахомъ, напоминающимъ гнилую рѣдьку. Онъ очень ядовитъ и требуетъ особенной осторожности при обращеніи. Въ водѣ газъ растворяется легко и обильно. Растворъ имѣетъ слабо кислую реакцію и въ соприкосновеніи съ воздухомъ быстро выделяетъ краснаго цвѣта селенъ, причемъ

водородъ селенистаго водорода соединится съ кислородомъ воздуха, дѣляя воду: $2H_2Se + O_2 = 2H_2O + 2Se$.

Селенистый водородъ представляетъ собой водородную кислоту селена въ томъ же самомъ смыслѣ, въ какомъ сѣроводородъ относительно сѣры. Солями селенистоводородной кислоты являются селенистые металлы. Благодаря двумъ соединительнымъ вѣсамъ водорода, селенистоводородная кислота двухосновная и поэтому ея соли заключаютъ въ себѣ или два соединительныхъ вѣса однозначнаго металла, или одинъ соединительный вѣсъ двузначнаго металла и т. д. Дѣйствіемъ болѣе сильныхъ кислотъ на селенистые металлы можно получить селенистый водородъ. Обыкновенно поступаютъ такимъ образомъ, что селенистое желѣзо, $FeSe$, готовятъ нагреваніемъ селена съ желѣзной проволокой, а затѣмъ обрабатываютъ соляной кислотой. Совершенно подобно тому, какъ при приготовленіи сѣроводорода (стр. 265) образуется хлористое желѣзо и селенистый водородъ по формулѣ



Онъ растворимъ различныхъ тяжелыхъ металловъ селенистый водородъ даетъ краснаго или темнаго цвѣта осадки соответствующихъ селенистыхъ соединенийъ. Напротивъ, соединенія селена съ натріемъ и подобными металлами легко растворимы въ водѣ. На воздухѣ они претерпѣваютъ разложеніе подобно селенистому водороду, такъ что ихъ растворы, спустя нѣкоторое время, выдѣляютъ красный осадокъ элементарнаго селена. Этимъ явленіемъ пользуются для полученія, соответственно для очищенія, селена, причемъ сырой матеріалъ сплавляютъ съ вѣднимъ натромъ (или одинаково дѣйствующимъ углекислымъ натромъ) и профильтрованный растворъ сплава оставляютъ на воздухѣ въ плоскихъ сосудахъ.

Вышеупомянутое ядовитое дѣйствіе селенистаго водорода, въ сущности, основывается на его легкомъ разложеніи кислородомъ. Благодаря этому, въ тканяхъ селень выдѣляется въ мелко раздробленной формѣ, что производить химическія, равно какъ и механическія раздражающія дѣйствія.

Изоморфизмъ. Селень, выдѣляющійся подѣ влияніемъ кислорода воздуха изъ растворимыхъ селенистыхъ металловъ, является кристаллическимъ и при болѣе тщательномъ изслѣдованіи обнаруживаетъ тѣ же самыя кристаллическія формы, какъ и моноклиническая (призматическая) сѣра, выдѣляющаяся изъ расплавленнаго состоянія. Далѣе, въ нѣкоторыхъ естественныхъ породахъ сѣры селень содержится въ свободномъ видѣ; онъ равномерно смѣшанъ или соединенъ съ сѣрой и сообщаетъ ей болѣе темную, красноватую окраску. Наконецъ, существуетъ значительное число соответствующихъ соединенийъ обоихъ элементовъ, имѣющихъ одинаковыя кристаллическія формы и способныхъ образовывать однородные „смѣшанные кристаллы“, т. е. такіе, составъ которыхъ опредѣляется не стехіометрическими законами, но, подобно растворамъ, можетъ обнаруживать въ извѣстныхъ предѣлахъ различное отношеніе.

Эти факты объединяются понятіемъ объ *изоморфизмѣ*. Изоморфными называютъ прежде всего два вещества, если они имѣютъ соответ-

ственные кристаллическія формы и могут образовывать смѣшанные кристаллы. Такъ, сѣра и селенъ изоморфны въ такомъ смыслѣ, поскольку это касается ихъ моноклиническихъ формъ, потому что оба элемента кристаллизуются не только сами по себѣ въ соответствующихъ формахъ, но и при совместной кристаллизаціи образуютъ смѣшанные кристаллы измѣняющагося состава, который обуславливается, въ сущности, количественнымъ отношеніемъ обоихъ элементовъ въ маточномъ растврѣ.

Если одно изъ двухъ изоморфныхъ веществъ обладаетъ способностью кристаллизоваться въ различныхъ формахъ, то иногда и другому веществу свойственна одинаковая способность, причемъ различныя формы соответствуютъ другъ другу попарно. Такъ, можно ожидать, что существуетъ также ромбическая форма селена, соответственно ромбической формѣ сѣры, потому что во многихъ другихъ случаяхъ такое отношеніе имѣеть мѣсто. Правда, въ настоящее время неизвѣстна такая форма селена, но въ природѣ находятся ромбическія кристаллы сѣры, заключающіе въ себѣ большее или меньшее количество селена. Слѣдовательно, селенъ способенъ образовывать смѣшанные кристаллы съ ромбической сѣрой, а отсюда съ вѣроятностію можно заключить, что существуетъ ромбическая форма селена, хотя, можетъ быть, при изслѣдованіяхъ до сихъ поръ условіяхъ столь мало устойчивая, что ее еще не удавалось наблюдать.

Такіе элементы, которые въ свободномъ состояніи изоморфны между собой, кромѣ того, имѣютъ ту особенность, что и ихъ соответственныя соединенія съ другими элементами также обыкновенно бываютъ изоморфными. Такъ, напримѣръ, почти всѣ соли сѣрной кислоты имѣютъ ту же самую кристаллическую форму, какъ и соответственныя (т.-е. содержащія тѣ же самые металлы и составленныя по одинаковой формулѣ) соли селеновой кислоты. Такія соотношенія встрѣчаются неоднократно и обнаруживаются иногда также при отсутствіи изоморфизма элементовъ. Отсюда развилось болѣе широкое понятіе объ изоморфизмѣ и *изоморфными въ болѣе широкомъ смыслѣ* называютъ также такіе элементы, которые, не будучи сами изоморфными, образуютъ изоморфныя соединенія сходственнаго состава. Позднѣе и для этого рода изоморфизма можно будетъ привести много примѣровъ.

Такъ какъ изоморфизмъ и сходственный составъ обнаруживаются одновременно, то въ сомнительныхъ случаяхъ фактомъ изоморфизма можно пользоваться для формулированія соединеній новыхъ элементовъ, т.-е. для выбора наиболѣе дѣлсообразнаго соединительнаго вѣса изъ числа возможныхъ кратныхъ (стр. 141). Въ прежнее время отношенія изоморфизма именно оказали большія услуги въ этомъ направленіи.

* Выводы такіа заключенія, слѣдуетъ между тѣмъ тщательно убѣдиться въ дѣйствительномъ существованіи изоморфнаго соотношенія. Для этого недостаточно сходства кристаллической системы и возможности выразить формы обоихъ веществъ одинаковыми кристаллографическими константами въ предѣлахъ погрѣшности опыта, потому что этимъ не исключается случайное совпаденіе. Надежный признакъ дѣйствительно существующаго изоморфизма оказывается въ томъ случаѣ, если вмѣстѣ

въ сходномъ формѣ можно обнаружить способность образовывать смѣшанные кристаллы.

Селенистая кислота. Если селенъ нагревать на воздухѣ или въ чистомъ кислородѣ, то онъ загорается и сгораетъ бѣдно-синимъ пламенемъ въ селенистый ангидридъ SeO_2 . Это соединеніе при обыкновенной температурѣ не представляетъ собой газа, подобно сернистому ангидриду, но твердое кристаллическое вещество. Лишь при нагреваніи оно улетучивается безъ плавленія, превращаясь при этомъ въ паръ, имѣющій цвѣтъ хлора.

Далѣе селенистый ангидридъ получается при окисленіи селена. Обычно его получаютъ нагреваніемъ селена съ азотной кислотой, выпариваніемъ досуха и возгонкой остатка.

Въ водѣ селенистый ангидридъ растворяется, давая жидкость съ кислой реакціей, содержащей селенистую кислоту. Выпариваніемъ можно получить это соединеніе въ видѣ прозрачныхъ кристалловъ, которые при нагреваніи переходятъ, теряя воду, въ ангидридъ.

Селенистая кислота не представляетъ собой возстановительнаго средства, подобно сернистой кислотѣ. Напротивъ, она довольно легко теряетъ свой кислородъ и выдѣляетъ элементарный селенъ. Такъ, напримеръ, она возстановляется уже органическими веществами, которые обычно встрѣчаются въ пыли воздуха, и поэтому горла сосудовъ, въ которыхъ хранится селенистая кислота, обыкновенно покрывается коркой красного селена, и самые препараты съ теченіемъ времени принимаютъ красноватую окраску.

Весьма легко и гладко происходитъ возстановленіе селенистой кислоты въ селенъ дѣйствіемъ сернистой кислоты по формулѣ $H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 = Se + 2H_2SO_4 + H_2O$. Сначала селенъ выдѣляется въ коллоидальномъ состояніи, причемъ образуется прозрачная жидкость красного цвѣта. Послѣ болѣе продолжительнаго стоянія (при нагреваніи быстро) выдѣляется селенъ въ видѣ красно-бураго осадка. Этимъ явленіемъ можно пользоваться для открытія селенистой кислоты и ея солей.

Селеновая кислота. Для того, чтобы перевести селенистую кислоту въ высшую степень окисленія селена, селеновую кислоту, требуется болѣе сильный окислитель. Натровую соль получаютъ сплавленіемъ селенисто-селеноваго натрія съ азотнокислымъ натромъ. Послѣдняя соль отдаетъ одинъ соединительный вѣсъ кислорода, которымъ окислится первалъ: $Na_2SeO_3 + O = Na_2SeO_4$.

Свободную кислоту проще всего получить обработкой селенисто-кислаго серебра бромомъ. Образуется бромистое серебро и селеновая кислота по уравненію: $Ag_2SeO_3 + H_2O + Br_2 = H_2SeO_4 + 2AgBr$. Для этой реакціи серебряную соль обливаютъ водой и, встряхивая, прибавляютъ до тѣхъ поръ брома, пока еще исчезаетъ его окраска.

Водный растворъ селеновой кислоты можно сконцентрировать путемъ выпариванія и, въ концѣ-концовъ, получается густая жидкость, плотность которой 2,6 и которая по общему виду напоминаетъ серную кислоту. Чистая кислота застываетъ въ кристаллы, плавящіяся при 58° , точка плавленія сильно понижается отъ самыхъ незначительныхъ количествъ

воды. Известенъ также кристаллическій гидратъ $H_2SeO_4 + H_2O$ съ точкой плавленія 25°.

Отъ сѣрной кислоты селеновая кислота отличается своими сильными окислительными дѣйствіями; она легко растворяетъ благородные металлы и съ солиной кислотой выдѣляетъ хлоръ, причемъ переходитъ въ селенистую кислоту: $H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$. Соли селеновой кислоты изоморфны (стр. 300) съ солями сѣрной и показываютъ также сходныя отношенія растворимости. Въ особенности ея баріевы соли такъ же трудно растворима, какъ сѣрнокислый барій, и поэтому соли обѣихъ кислотъ легко смѣшать одну съ другою. Чтобы открыть селеновую кислоту въ присутствіи сѣрной кислоты, жидкость предварительно обрабатываютъ какимъ-нибудь возстановителемъ, благодаря которому первая возстановляется въ селенистую кислоту, соотвѣтственно селенъ, тогда какъ сѣрная кислота остается безъ измѣненія и въ такомъ видѣ можетъ быть опредѣлена.

Хлористыя соединенія. Изъ прочихъ соединеній селена слѣдуетъ еще упомянуть четыреххлористый селенъ. Онъ представляетъ бѣлое кристаллическое вещество, которое имѣетъ формулу $SeCl_4$ и легко получается нагреваніемъ селена въ токъ хлора. При накаливаніи онъ, безъ предварительнаго плавленія, превращается въ паръ; съ водою же образуетъ селенистую кислоту и соляную по формулѣ: $SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_4 + 4HCl$.

По сравненію съ чрезвычайно легко разлагающеюся четыреххлористой сѣрою (стр. 294) соотвѣтствующее соединеніе селена можно назвать очень прочнымъ веществомъ. Это возрастаніе прочности хлористыхъ соединеній составляетъ замѣтную противоположность съ уменьшеніемъ прочности соотвѣтствующихъ кислородныхъ и водородныхъ соединеній.

Кромѣ четыреххлористаго селена, существуетъ еще одно хлористое соединеніе состава Se_2Cl_2 , соотвѣтствующее такому же соединенію сѣры. Оно представляетъ собой темную красно-бурую жидкость, изъ которой при нагреваніи выдѣляется четыреххлористый селенъ, и остается селенъ: $2Se_2Cl_2 = 3Se + SeCl_4$. Отношенія прочности, слѣдовательно, оказываются иными, чѣмъ у сѣры, гдѣ четыреххлористая сѣра распадается на хлоръ и двуххлористую сѣру.

Теллуръ. Между тѣмъ какъ іодъ очень походитъ на бромъ, если не по своему внѣшнему виду, то по свойству соотвѣтственныхъ соединеній, различія между селеномъ и теллуромъ выражены гораздо рѣзче, такъ что неоднократно выказывалось сомнѣніе, дѣйствительно ли слѣдуетъ разсматривать оба элемента, какъ члены одного и того же семейства.

Теллуръ представляетъ бѣлое съ металлическимъ блескомъ вещество; плотность — 6,4; онъ проводитъ электрическій токъ, подобно металлу; плавится при 450° и кипитъ при 1400°. Пары его лишь немного плотнѣе, чѣмъ это отвѣчаетъ формулѣ Te_2 .

Соединительный вѣсъ теллура, $Te = 127,3$, какъ уже указано, больше, чѣмъ у іода, тогда какъ соединительные вѣса другихъ элементовъ этой группы оказываются меньше, чѣмъ у соотвѣтствующихъ галлоидовъ. Поэтому было предпринято много изслѣдованій, въ предположеніи, что это отклоненіе основывается на ошибкахъ опредѣленія; тѣмъ не менѣе доказано несомнѣнно, что числа имѣютъ указанную величину.

Кромѣ металлическаго теллура, бываетъ еще черное, видимо аморфное видоизмѣненіе, въ которомъ получается теллуръ изъ растворовъ. Оно имѣетъ значительно меньшую плотность.

Теллуръ соединяется съ металлами, давая теллуристыя соединенія, имѣющія составъ, аналогичный сѣрнистымъ, и въ большинствѣ случаевъ металлическій видъ. Теллуристыя соединенія щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ, и изъ нихъ подъ вліяніемъ кислорода воздуха выпадаетъ теллуръ.

При дѣйствіи сильныхъ кислотъ на теллуриды получается теллуристый водородъ, H_2Te , газъ съ свѣрнымъ запахомъ и ядовитыми свойствами, который относится однакоже съ водородными соединеніями сѣры и селена и, какъ послѣдній, въ водномъ растворѣ легко разлагается кислородомъ воздуха.

Важнѣшій на воздухѣ теллуръ стораецъ въ теллуристый ангидридъ бѣлаго цвѣта, летучій при красномъ каленіи. Теллуристая кислота, H_2TeO_3 , получается при окисленіи теллура азотной кислотой. Это—бѣлая, въ водѣ мало растворимая масса, имѣющая лишь весьма слабо кислыя свойства. По отношенію къ сильнымъ кислотамъ это соединеніе ведетъ себя, какъ основанію, причемъ оно отдаетъ гидроксилъ и образуетъ соли. При этомъ получаются соединенія, производимыя отъ четырехгидроксельнаго основанія $Te(OH)_4 = H_2TeO_3 + H_2O$. Впрочемъ, даже и эти соли весьма неустойчивы по отношенію къ водѣ, какъ и вообще всякое вещество, которое въ одно и то же время можетъ являться и кислотой, и основаніемъ, даетъ въ обоихъ направленіяхъ лишь мало стойкія соединенія.

Сильными окислительными средствами можно перевести теллуристую кислоту въ теллууровую. Эта кислота не имѣетъ уже сходства съ сѣрной и селеновой, потому что она представляетъ собой кристаллическую, въ водѣ трудно растворимую массу съ слабо кислыми свойствами. Получаемые изъ воды кристаллы имѣютъ составъ $H_2TeO_4 + 2H_2O = Te(OH)_6$ и при нагреваніи сначала переходятъ въ кислоту H_2TeO_4 , а затѣмъ въ оксидридъ TeO_3 . Послѣдній представляетъ желтаго цвѣта массу, индифферентно относящуюся къ водѣ.

Теллууровая кислота показываетъ также основныя свойства.

Такимъ образомъ, если составъ кислородныхъ соединеній теллура опче соответствуетъ таковымъ же соединеніямъ сѣры и селена, химическое отношеніе оказывается весьма несходнымъ. Это, правда, общее явленіе, что элементы съ болѣе высокимъ соединительнымъ вѣсомъ даютъ болѣе слабыя кислотныя соединенія и болѣе сильныя основныя сравнительно съ родственными, имѣющими болѣе низкій вѣсъ элементами; впрочемъ, явленіе рѣдко обнаруживаетъ такіе скачки, какъ въ данномъ случаѣ.

Въ заключеніе слѣдуетъ упомянуть, что теллуръ соединяется съ хлоромъ и бромомъ, давая соединенія $TeCl_2$ и $TeCl_4$, соответственно $TeBr_2$ и $TeBr_4$. Они оказываются кристаллическими, при высокихъ температурахъ улетучиваются безъ разложенія и по своимъ свойствамъ напоминаютъ галогидныя соединенія металловъ, наприимѣръ, ртути.

ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

Азотъ.

Общая свѣдѣнія. Какъ указано на стр. 36, въ воздухѣ, кромѣ кислорода, находится еще другое вещество, составляющее наибольшую часть какъ по вѣсу, такъ и по объему. Такъ какъ остатокъ воздуха послѣ удаленія кислорода не можетъ поддерживать ни горѣнія, ни жизни, то ему дано было названіе *азотъ*. Химическій знакъ азота *N* (Nitrogenium). Такое названіе происходитъ отъ того, что азотъ является существенной составной частью селитры (Nitrum). Соединительный вѣсъ азота $N=14,04$.

Свойства азота, въ сущности, тѣ же, какъ и у воздуха, за исключеніемъ свойства, принадлежащихъ кислороду. Такъ, азотъ не имѣетъ цвѣта, запаха и въ водѣ растворяется очень мало; нормальный вѣсъ его 28; следовательно, въ газообразномъ состояніи азотъ имѣетъ формулу N_2 . Существенное отличіе его отъ кислорода заключается въ весьма малой способности вступать въ химическія соединенія съ другими веществами. Известно лишь, очень немногочисленныхъ веществъ, которыя непосредственно соединяются съ азотомъ. Напротивъ, разъ только азотъ вступилъ въ соединеніе, то полученныя вещества обнаруживаютъ весьма значительное разнообразіе и способность къ превращеніямъ, такъ, что область соединеній азота оказывается очень обширной и имѣетъ важное значеніе.

Соединенія азота часто встрѣчаются какъ въ минеральномъ царствѣ, такъ и въ особенности въ органическомъ мірѣ. Въ первомъ слѣдуетъ назвать важныя группы соединеній азотной кислоты и амміака, которыя намъ вскорѣ предстоитъ рассмотреть подробно. Въ органическомъ царствѣ азотъ имѣетъ особенное значеніе, потому что вещества, съ которыми непосредственно связаны жизненные явленія и наличность которыхъ является необходимой для жизненныхъ процессовъ, именно *бѣлковыя вещества*, все содержатъ азотъ.

Полученіе и свойства. Для полученія азота нужно обыкновенный воздухъ освободить отъ содержащагося въ немъ кислорода. Для этой цѣли удобнѣе всего оказываются металлы, которые соединяются съ кислородомъ и даютъ при этомъ летучія окиси. Выборъ нѣсколько ограничивается тѣмъ, что нельзя брать металлы, разлагающіе воду; такіе металлы стали бы выдѣлять изъ присутствующихъ слѣдовъ воды водородъ, который загрязнял бы азотъ и съ трудомъ могъ бы быть отдѣленъ отъ него. Требуемыя условія лучше всего совмѣщаются въ *мѣди*.

Если трубку набить мѣдными стружками и нагрѣвать до слабо-краснаго каленія, тогда пропускаемый черезъ нее воздухъ отдаетъ мѣди весь свой кислородъ, и выдѣляется азотъ, который можно собирать надъ водой (рис. 89). Получается безцвѣтный газъ, легко узнаваемый по одному свойству: горящія вещества, и притомъ не только дерево, но и сѣра и фосфоръ, гаснутъ въ этомъ газѣ.

Плотность полученнаго такимъ образомъ азота нѣсколько больше, чѣмъ плотность азота, выдѣляемаго изъ его соединений при химическихъ процессахъ. Это вначалѣ загадочное явленіе объяснено было тѣмъ, что въ воздухѣ, помимо азота, находится въ незначительномъ количествѣ болѣе тяжелый газъ, который, подобно азоту, не соединяется съ кѣдью и примѣшивается къ азоту. Въ 1894 году этотъ газъ былъ изолированъ изъ атмосфернаго азота въ чистомъ видѣ Релеемъ и Рамсеємъ и оказался элементарнымъ веществомъ: его назвали *аргономъ*.

Плотность чистаго азота очень близко стоитъ къ плотности кислорода (въ отношеніи 7:8). Азотъ, слѣдовательно, болѣе легкая составная часть воздуха, и потому легче самого воздуха.

При -194° азотъ можно сгустить при атмосферномъ давленіи въ жидкость, при -214° превращающуюся въ твердое, похолое на снѣгъ, вещество.

Если температура превышаетъ -146° , то никакимъ давленіемъ не удается превратить азотъ въ жидкость, -146° представляютъ *критиче-*

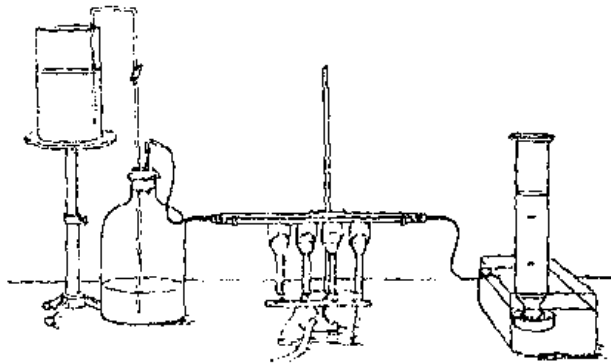


Рис. 89.

скую температуру этого вещества. Давленіе, при которомъ газъ, нѣсколько ниже -146° , еще можетъ сжиматься, или *критическое давленіе*, составляетъ 35 атм.

Мы не имѣемъ хорошихъ химическихъ признаковъ для отличія азота отъ другихъ газовъ. Вообще довольствуются тѣмъ, что принимаютъ за азотъ газы, которые не горятъ, не поддерживаютъ горѣнія и не соединяются съ металлами, съ фосфоромъ и другими обычными реагентами въ газы. А такъ какъ свободный азотъ также мало способенъ принимать участіе въ химическихъ процессахъ, то въ большинствѣ случаевъ и не важно, присутствуетъ ли азотъ, или нѣтъ; онъ дѣйствуетъ только какъ индифферентный растворитель на другіе газы, въ смѣси съ которыми находится.

Если азотъ, заключающійся подъ малымъ давленіемъ въ трубкѣ (стр. 94), заставить свѣтиться подъ вліяніемъ электрическихъ искръ, то наблюдается спектръ, весьма богатый линіями и характеризующійся появленіемъ односторонне затѣненныхъ полосъ. Онъ состоитъ изъ безчисленныхъ тонкихъ линій, которыя по одну сторону тѣсно сдвинуты

между собой, а по другую сторону располагаются съ правильно возрастающими промежутками. Это явление даетъ возможность сравнительно легко узнать присутствие азота въ газахъ.

Воздухъ. Хотя окружающій насъ воздухъ представляетъ собою смѣсь, однако, съ нимъ приходится считаться при столь многихъ явленияхъ, что здѣсь слѣдуетъ специально на немъ остановиться.

Воздухъ состоитъ приблизительно изъ 0,21 части кислорода и 0,79 частей азота по объему. Если эти объемы помножить на плотности соответствующихъ газовъ и разделить на сумму обоихъ чиселъ, то получаются весовыя отношенія 0,23 и 0,77. Эти числа оказываются не вполне постоянными, такъ какъ въ воздухъ непрерывно совершаются процессы, стремящіеся измѣнить это отношеніе. Впрочемъ, болѣе тщательное изслѣдованіе показало, что фактически существующія различія колеблются въ очень узкихъ предѣлахъ, приближаясь къ среднимъ величинамъ для кислорода 0,210, для азота 0,781 и для аргона 0,009 (по объему).

Вліянія, стремящіеся измѣнить составъ воздуха, заключаются, съ одной стороны, въ отнятіи кислорода при всевозможныхъ окисленіяхъ, т.-е. быстрыхъ и медленныхъ горѣніяхъ. Съ другой стороны, зеленыя растенія обладаютъ способностью выдѣлять въ окружающую атмосферу кислородъ, и наблюдаемый почти постоянный составъ воздуха является выраженіемъ того, что эти два противоположныхъ процесса взаимно уравновѣиваются.

Если принять во вниманіе, что процессы, связанные съ отнятіемъ кислорода, концентрируются въ большихъ городахъ, гдѣ, наоборотъ, выдѣленіе кислорода крайне незначительно, между тѣмъ какъ, съ другой стороны, освобожденіе кислорода совершается у зеленыхъ растеній только лѣтомъ и днемъ, то слѣдовало бы ожидать гораздо болѣе рѣзкихъ различій, чѣмъ это наблюдается фактически. Причина выравниванія лежитъ въ тѣхъ замѣтныхъ движеніяхъ, которыя постоянно испытываетъ воздушный океанъ; поэтому одностороннія дѣйствія производятъ вліяніе не на одну и ту же ограниченную воздушную массу, но распределяются на очень большія массы, проносящіяся надъ соответствующими мѣстами. Благодаря этимъ движеніямъ, въ дальнѣйшемъ совершается энергичное перемѣшиваніе различныхъ воздушныхъ массъ и результатомъ является относительно большое постоянство въ составѣ воздуха.

Иногда высказывалось предположеніе, что воздухъ есть химическое соединеніе двухъ элементовъ, такъ какъ отношеніе объемовъ O и N приближаютъ къ цѣлымъ числамъ 1:5. Такой взглядъ невѣренъ, потому что свойства воздуха составляютъ сумму свойствъ его составныхъ частей. Химическое же соединеніе тѣмъ и характеризуется, что его свойства существеннымъ образомъ отличаются отъ соответствующихъ среднихъ значеній изъ свойствъ составныхъ частей.

Поэтому воздухъ при раствореніи въ водѣ измѣняетъ свой составъ, такъ какъ кислородъ растворяется больше, чѣмъ азотъ. Отношеніе, въ которомъ оказываются оба элемента въ водѣ, насыщеннои воздухомъ, составляетъ 0,35 кислорода къ 0,65 азота. Раннимъ образомъ составныя части воздуха можно раздѣлить путемъ диффузіи (стр. 90), хотя не

очень успешно, такъ какъ плотности двухъ газовъ довольно близки между собой.

Кромѣ двухъ названныхъ газовъ, воздухъ содержитъ въ числѣ постоянныхъ составныхъ частей еще водяной паръ, аргонъ и углекислоту. Относительно перваго уже были сдѣланы (стр. 121) указанія; другія вещества будутъ разсмотрѣны позднѣе.

Анализъ воздуха можно производить различнымъ образомъ. Описанный на стр. 305 опытъ можно видоизмѣнить въ количественный, какъ указано на рис. 89. Точнѣе всего это дѣлается, если помѣстить воздухъ въ пространство, замкнутое ртутью, измѣрить давленіе, температуру и объемъ, а затѣмъ поглотить кислородъ съ помощью мѣдной спирали, накаленной электрическимъ токомъ. По охлажденіи снова измѣряютъ

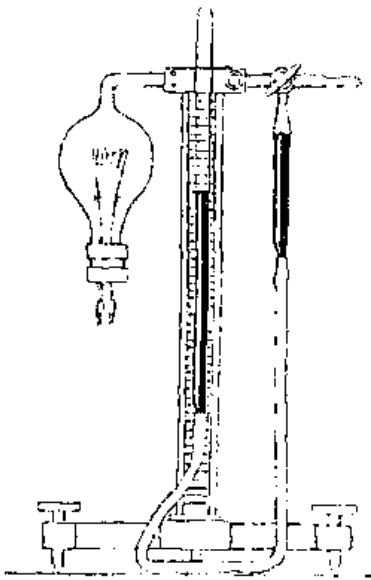


Рис. 90.

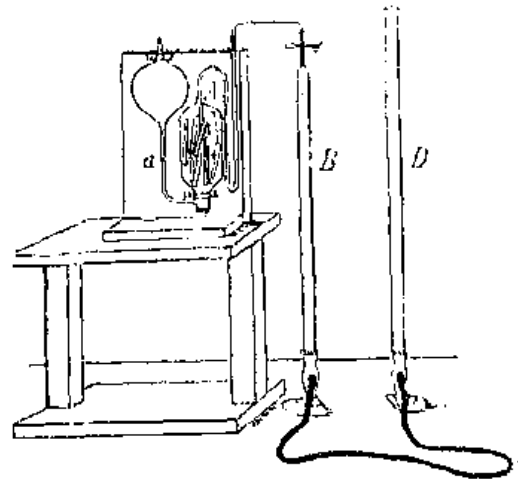


Рис. 91.

три величины, и отсюда получается отношеніе объемовъ. Аппаратъ, устроенный для этой цѣли, представленъ на рис. 90.

Вмѣсто раскаленной мѣди, можетъ служить также фосфоръ, который представляетъ то преимущество, что сполна поглощаетъ изъ воздуха кислородъ уже при обыкновенной температурѣ. Фосфоръ въ видѣ тонкихъ палочекъ помѣщаютъ въ стеклянный аппаратъ А (рис. 91), который, кромѣ того, до а наполненъ водой. Изслѣдуемый воздухъ измѣряется въ градуированной трубкѣ, т.-е. „газовой бюреткѣ“ В, которая тонкимъ рукавомъ соединяется съ поглотительной пипеткой А. Поднимая трубку D, проталкиваютъ воздухъ къ фосфору и какъ только окончилось поглощеніе кислорода, обратнымъ пріемомъ азотъ снова переводятъ въ газовую бюретку, гдѣ онъ измѣряется при атмосферномъ давленіи, ко-

торое устанавливается уравновѣсѣнїемъ двухъ водяныхъ менисковъ въ трубкахъ *B* и *D*.

Третій способъ, указанный болѣе ста лѣтъ тому назадъ Вольтъ (изобрѣтателемъ электрическаго столба), основывается на соединенїи кислорода съ водородомъ. Воздухъ помѣщается надъ ртутью въ градуированной трубкѣ, въ верхнемъ концѣ которой имѣются двѣ впадины платиновыя проволочки; измѣряютъ объемъ, давленїе и температуру и затѣмъ прибавляютъ водородъ; повторнымъ измѣренїемъ опредѣляютъ общїй объемъ. Если пропустить черезъ газовую смѣсь электрическую искру, то кислородъ соединяется съ водородомъ, причемъ первый исчезаетъ сполна, разъ только было прибавлено достаточно водорода. Затѣмъ снова измѣряютъ остатки газа, и тогда $\frac{2}{3}$ исчезнушаго объема состоятъ изъ водорода, $\frac{1}{3}$ изъ кислорода. Объемное содержанїе кислорода въ изслѣдуемомъ воздухѣ получается, если раздѣлить на три то уменьшенїе объема, которое наблюдается послѣ взрыва.

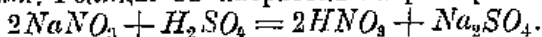
Въ прежнее время опредѣленїю содержанїя кислорода въ воздухѣ придавали большое значенїе, такъ какъ думали, что отъ него зависитъ здоровье или нездоровье человѣка и животнаго. Но такъ какъ возможныя колебанїя оказываются весьма малы, и такъ какъ сравнительно небольшїя измѣненїя давленїя воздуха въ различныхъ времена и на различныхъ высотахъ влїяютъ на объемное содержанїе кислорода въ воздухѣ гораздо болѣе, чѣмъ указанныя малыя колебанїя, то пришли къ убѣжденїю, что такїя влїянїя проходятъ незамѣтно, а потому и анализъ воздуха намного утратилъ свой прежшїй интересъ.

Кислородныя соединенїя азота. Число соединенїй, которыя кислородъ (частью вмѣстѣ съ водородомъ) можетъ давать съ азотомъ, оказывается весьма велико. Выѣето того, чтобы изучать ихъ соотвѣтственно составу въ строго систематическомъ порядкѣ, цѣлесообразнѣе будетъ рассмотретьъ сначала самое важное и самое распространенное, тѣмъ болѣе, что отъ него получается большинство другихъ соединенїй. Это—*азотная кислота* и ея соли *нитраты*.

Азотная кислота имѣетъ составъ HNO_3 . Въ природѣ она встрѣчается въ свободномъ состоянїи только въ исключительныхъ случаяхъ, потому что, какъ сильная кислота, она сейчасъ же образуетъ соли; тѣмъ чаще и шире встрѣчаются азотнокислыя соли или нитраты. *Селитра* или нитратъ калия KNO_3 извѣстенъ съ древности и въ ночлѣ находится тамъ, гдѣ азотистыя животныя вещества, въ особенности животныя изверженїя, подвергаются дѣйствию кислорода воздуха. Нитратъ калия легко можетъ быть добытъ выщелачиванїемъ почвы водою и выпариванїемъ раствора. Нитратъ натрія въ громадныхъ количествахъ накоплялся, какъ минераль, въ бездождныхъ странахъ Чили, и въ видѣ *чильской селитры* служить важнѣйшимъ источникомъ для полученїя азотной кислоты и ея производныхъ. Наконецъ, слѣдуетъ указать, что подъ влїянїемъ электрическихъ процессовъ въ атмосферѣ азотъ, кислородъ и вода могутъ соединяться въ азотную кислоту, которая поэтому нерѣдко встрѣчается въ очень малыхъ количествахъ въ дождевой водѣ въ формѣ солей.

Чистая азотная кислота, HNO_3 , добывается перегонкой азотнокислыхъ солей съ сѣрной кислотой. Образуется соотвѣтствующїй суль-

фазы и азотная кислота, которая, какъ легко летучая, можетъ отгоняться отъ нелетучей соли. Реакція съ нитратомъ натрія происходитъ по схемѣ:



Процессъ протекаетъ здѣсь также въ двѣ стадіи, причемъ сперва образуется кислый сѣрнокислый натръ (стр. 275): $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$, и лишь при болѣе высокой температурѣ наступаетъ вторая реакція $\text{NaHSO}_4 + \text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. Такъ какъ азотная кислота при температурѣ второй реакціи оказывается уже неустойчивой и разлагается, то обыкновенно берутъ составныя части соответственно первой стадіи процесса и получаютъ азотную кислоту вмѣстѣ съ кислымъ сульфатомъ натрія. Равнымъ образомъ прибавляютъ обыкновенно къ сѣрной кислотѣ нѣкоторое количество воды, такъ какъ водная азотная кислота при высокой температурѣ далеко не такъ легко распадается, какъ безводная.

*Между тѣмъ перегонку можно вести при болѣе низкой температурѣ, пользуясь разрѣженнымъ пространствомъ (стр. 155), и такимъ образомъ устранить указанное неудобство; поэтому въ настоящее время въ технику готовится почти чистая азотная кислота въ большихъ размѣрахъ при помощи перегонки подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

Чистая азотная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, плотность которой 1,56 и которая кипитъ при 86°. Только она плохо сохраняется, потому что уже при дѣйствіи свѣта разлагается на кислородъ и низшія, т.-е. болѣе бѣдныя кислородомъ, соединенія азота, которая, растворяясь въ остальной кислотѣ, сообщаютъ ей желтую окраску. Отъ прибавленія воды она становится гораздо прочнѣе. Причина та же самая, какъ и раньше была указана (стр. 215) при хлорной кислотѣ: азотная кислота обнаруживаетъ сильную тенденцію давать іоны, и поэтому въ ней особенно легко происходятъ процессы, при которыхъ изъ кислоты образуется вода. Такъ бываетъ при разложеніи азотной кислоты на свѣту, потому что при этомъ водородъ кислоты переходитъ въ воду.

По мѣрѣ увеличенія количества воды, точка кипѣнія азотной кислоты повышается не только до точки кипѣнія воды, но и значительно выше. Высшую точку кипѣнія 120° при атмосферномъ давленіи имѣетъ кислота въ 68%. Отъ дальнѣйшаго прибавленія воды точка кипѣнія снова понижается, достигая, въ концѣ концовъ, точки кипѣнія воды.

Здѣсь мы имѣемъ совершенно тѣ же отношенія, что и при хлорноводородной кислотѣ (стр. 180). Смѣсь 0,68 азотной кислоты и 0,32 воды, приблизительно отвѣчающую формулѣ $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, не слѣдуетъ считать химическимъ соединеніемъ, потому что этотъ составъ зависитъ отъ давленія. А именно кислота становится тѣмъ концентрированнѣе, чѣмъ выше давленіе, при которомъ она перегоняется.

Химическія свойства азотной кислоты. Нужно отличать свойства, которыми обладаетъ азотная кислота, какъ кислота, отъ тѣхъ, которыя ей принадлежатъ по отношенію къ другимъ разложеніямъ. Первые зависятъ, какъ это разъяснено выше (стр. 237), существеннымъ образомъ отъ содержанія водороднаго іона въ кислотѣ, тогда какъ другія зависятъ отъ состава и прочности аніона, равно какъ недиссоциированной части кислоты.

Азотная кислота принадлежит къ самымъ сильнымъ кислотамъ и въ этомъ отношеніи непосредственно примыкаетъ къ соляной кислотѣ. Поэтому она имѣетъ кислый вкусъ даже при сильномъ разжиженіи и окрашиваетъ лакмусовую бумагу въ красный цвѣтъ. Главнымъ образомъ она легко дѣйствуетъ на металлы и растворяетъ ихъ; но при этомъ иногда водородъ, какъ таковой, не выдѣляется, а вступаетъ въ соединеніе съ кислородомъ азотной кислоты, давая воду, причѣмъ получаютъ соответствующіе продукты возстановленія.

Такъ, какъ диссоціація возрастаетъ по мѣрѣ разжиженія, то общія кислотныя свойства нашего вещества болѣе всего будутъ обнаруживаться въ разведенныхъ растворахъ, тогда какъ, наоборотъ, специфическія сейчасъ упомянутыя дѣйствія сильнѣе будутъ оказываться у болѣе концентрированной кислоты.

Какъ можно заключить изъ того, что чистая азотная кислота распадается уже при дѣйствіи свѣта, это вещество принадлежитъ къ соединеніямъ типа озона или перекиси водорода, которыя, отдавая кислородъ, могутъ переходить въ болѣе устойчивыя вещества и поэтому дѣйствуютъ, какъ сильныя окислительныя средства. Дѣйствительно, это представляетъ наиболѣе рѣзко выраженное свойство азотной кислоты и на немъ основывается большинство ея примѣненій.

Раньше всего это дѣйствіе изучено по отношенію къ металламъ. Есть нѣсколько металловъ, каковы мѣдь, ртуть и серебро, которые не растворяются разведенными кислотами. Обратное, эти металлы выдѣляются водородомъ изъ своихъ солей. Причина этого лежитъ въ весьма различныхъ отношеніяхъ, при которыхъ устанавливается химическое равновѣсіе между металлами и водородомъ. Такъ какъ вещество дѣйствуетъ тѣмъ сильнѣе, т. е. тѣмъ болѣе оно стремится исчезать, какъ таковое, тѣмъ выше его концентрація, то можно представить себѣ, что всѣ металлы могутъ быть выдѣлены изъ своихъ солей водородомъ, если только примѣнять его въ достаточной концентраціи. Въ такомъ случаѣ реакцію $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ можно было бы обратить, т. е. получить изъ сѣрнокислаго цинка и водорода цинкъ и сѣрную кислоту.

Различные металлы по отношенію къ кислотамъ отличаются различной концентраціей, въ которой требуется водородъ для такой реакціи. Для цинка она должна бы быть очень велика, потому что, какъ мы знаемъ, разложеніе кислотъ этимъ металломъ происходитъ очень легко, тогда какъ, наоборотъ, для серебра—очень мала, такъ какъ для выдѣленія серебра изъ его солей достаточно уже водорода обыкновеннаго давленія, т. е. соответствующей малой концентраціи. Поэтому всѣ металлы можно расположить въ рядъ, начинающійся металломъ, который требуетъ для своего выдѣленія самаго концентрированного водорода, и оканчивающійся металломъ, который находится въ равновѣсіи съ водородомъ самой малой концентраціи.

Этотъ рядъ естественнѣе всего можно было бы раздѣлить, хотя и произвольно, на два отдѣла въ томъ мѣстѣ, гдѣ концентрація водорода какъ разъ соответствуетъ атмосферному давленію.

Изъ первому отдѣлу, въ которомъ помѣщаются металлы, выдѣляющіе водородъ, принадлежатъ прежде всего легкіе металлы, а изъ тяжелыхъ—

металлы группы желѣза. Тяжелые металлы другихъ группъ большей частью относятся ко второму отдѣлу; впрочемъ, олово составляетъ исключеніе, а свинецъ стоитъ на границѣ. Подробнѣе придется коснуться этихъ отношеній при отдѣльныхъ металахъ.

Такие металлы, которые не растворяются въ слабыхъ кислотахъ съ выдѣленіемъ водорода, большей частью легко растворяются азотной кислотой. Это происходитъ отъ того, что азотная кислота тотчасъ же окисляетъ въ воду водородъ, который образуется хотя и въ неизмѣримыхъ количествахъ при реакціи, и такимъ образомъ удаляетъ его изъ сферы дѣйствія. Другими словами, она дѣйствуетъ такъ, что поддерживаетъ чрезвычайно низкую концентрацію водорода и, благодаря этому, даетъ возможность металлу далѣе переходить въ растворъ.

Есть нѣкоторые металлы, какъ золото и платина, которые не растворяются даже азотной кислотой. Это основывается на томъ, что даже та незначительная концентрація водорода, которая получается отъ азотной кислоты, оказывается слишкомъ большой для реакціи въ смыслѣ вытѣсненія водорода. Для растворенія такихъ металловъ требуются болѣе сильныя окислительныя средства, которыя даютъ еще меньшую концентрацію водорода ¹⁾.

Указанная особенность азотной кислоты растворить серебро, но оставлять нетронутымъ золото, служитъ для раздѣленія смѣской или сплавою обоихъ металловъ, причемъ при обработкѣ азотной кислотой серебро переходитъ въ растворъ, тогда какъ золото остается нераствореннымъ. Благодаря такому раздѣленію, въ пролѣнее время азотную кислоту называли *aqua dissolutiva*.

* Металлы, подобно цинку или магнию, растворяются въ слабыхъ кислотахъ съ выдѣленіемъ водорода, растворяются также и азотной кислотой. При этомъ, однако, выдѣленіе водорода сильно уменьшается. Это происходитъ равнымъ образомъ отъ того, что водородъ съ кислородомъ азотной кислоты вступаетъ въ соединеніе, давая воду; но отнятіе кислорода въ этомъ случаѣ идетъ еще далѣе и, вмѣсто бурныхъ газообразныхъ продуктовъ возстановленія, образуются водородныя соединенія азота съ основными свойствами; эти соединенія остаются въ кислой жидкости въ видѣ соответствующихъ солей. Конечный продуктъ этой реакціи есть амміакъ, который придется разсмотрѣть позднѣе.

Соли азотной кислоты. Азотная кислота является кислотой одноосновной и образуетъ лишь одинъ рядъ солей. Именно однозначные металлы даютъ соли съ формулой $MeNO_3$, двузначные $Me(NO_3)_2$ и т. д. Такія соли могутъ получаться всѣми способами, которые мы изучили для образованія солей, и особенно дѣйствіемъ азотной кислоты на основанія или окислы металловъ.

Нитраты или азотнокислыя соли отличаются тѣмъ свойствомъ, что всѣ они болѣе или менѣе легко растворимы въ водѣ, такъ что неиз-

¹⁾ Раствореніе достигается и довольно слабыми окислительными средствами, если получающійся продуктъ особенно проченъ. Позднѣе придется вернуться къ этому.

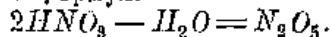
вѣстно ни одной реакціи осажденія для іона NO_3' . Благодаря значительному содержанию кислорода, нитраты при дѣйствіи на раскаленный уголь производятъ вспышку, т. е. быстрое сжиганіе угля на счетъ кислорода нитратовъ, связанное съ выдѣленіемъ сильнаго свѣта. Кислородъ выдѣляется при накаливаніи нитратовъ, потому что, хотя они гораздо прочнѣе азотной кислоты, однако, все обнаруживаютъ свойство распадаться при высокой температурѣ, причѣмъ металлы остаются большей частью въ формѣ окисловъ.

На этой легкой отдачѣ кислорода основываются также важнѣйшія примѣненія нитратовъ. Эти нитраты будутъ указываться позднѣе при описаніи солей соответствующихъ металловъ.

Открытіе азотной кислоты и ея солей основывается также на ихъ окислительномъ дѣйствіи. Если нагревать какую-нибудь жидкость, содержащую азотнокислыя соли, съ небольшимъ количествомъ мѣди и сѣрной кислоты, то мѣдь окисляется и продукты возстановленія азотной кислоты выдѣляются въ видѣ бурныхъ паровъ, которые легко узнать. Небольшія количества $N(O_3)'$ можно опредѣлить, если изслѣдуемую кислую жидкость слегка подкрасить индиго и нагрѣть. Индиго представляетъ собой красящее вещество, весьма малыхъ количества котораго уже можно замѣтить по чистому синему цвѣту и которое легко окисляется въ безцвѣтные или желтоватого цвѣта продукты. Следовательно, если подкисленный синій растворъ становится безцвѣтнымъ при нагрѣваніи, то можно предпологать присутствіе азотной кислоты. Между тѣмъ проба не безусловно вѣрна, потому что и другіе окислители (например, хлорноватая кислота) могутъ окислять индиго.

Несомнѣнно, вѣрная проба состоитъ въ бурномъ окрашиваніи, производимомъ солями желѣза въ жидкостяхъ, содержащихъ нитраты. Теорія и практика этой реакціи будетъ сообщена нѣсколько позднѣе при окиси азота.

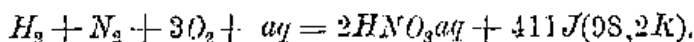
Азотный ангидридъ. Чистая азотная кислота при обработкѣ водоотнимающими средствами терять элементы воды и переходить въ ангидридъ (стр. 206), по формулѣ



Для производства реакція недостаточно сѣрной кислоты, но нужно примѣнять самое энергичное средство, связывающее воду, именно фосфорный ангидридъ. Это вещество, которое вскорѣ будетъ описано подробнѣе, представляетъ собой бѣлый, сѣргообразный порошокъ, получающійся при сжиганіи фосфора въ сухомъ воздухѣ. Если его внести въ азотную кислоту, находящуюся въ ретортѣ, и спустя нѣкоторое время дистиллировать, то ангидридъ азотной кислоты переходитъ въ видѣ легкоподвижной, весьма летучей жидкости, которая скоро застываетъ и тогда образуетъ бѣлое, плавящееся при 30° кристаллическое вещество. Оно крайне непрочное, такъ какъ само собой распадается на кислородъ и перекись азота, $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$. Распаденіе не задерживается даже въ томъ случаѣ, если зажать вещество въ трубку и такимъ образомъ предохранить отъ дѣйствія воздуха; такія трубки спустя нѣкоторое время обыкновенно взрываютъ, послѣ того какъ давленіе образовавшихся газообразныхъ продуктовъ разложенія сдѣлается достаточно большимъ.

Изъ водѣ азотный ангидридъ растворяется, давая азотную кислоту, причемъ процессъ, выраженный въ предыдущемъ уравненіи, совершается въ обратномъ смыслѣ.

* **Термохимическія отношенія.** Теплота образованія твердаго азотнаго ангидрида равна $55J(13K)$, газообразнаго—нулю. Раствореніе въ водѣ даетъ $70J$, причемъ получается два моля разведенной азотной кислоты; такимъ образомъ, мы имѣемъ уравненіе $2N_2 + 5O_2 + aq = 4HNO_3aq + 2 \times 125J(30K)$. Если отнести теплоту образованія азотной кислоты къ элементамъ водорода, кислороду и азоту, то слѣдуетъ прибавить теплоту образованія воды, $2H_2 + O_2 = 2 \times 286J$, и получаемъ



Такимъ образомъ, теплота образованія одного моля слабой азотной кислоты изъ водорода, кислорода и азота составляетъ $205J(49,1K)$.

Оксидъ азота. Низшіе оксиды азота образуются при дѣйствіи азотной кислоты на мѣдь или другіе металлы. Сущность этой реакціи уже была разъяснена; реакція основывается на томъ, что вытѣсняемый металломъ водородъ азотной кислоты соединяется съ кислородомъ другой части кислоты, давая воду; при этомъ, смотря по даннымъ металламъ, температурѣ и концентраціи кислоты, образуются различные продукты восстановления. Изъ нихъ легче всего приготовить въ чистомъ видѣ *оксидъ азота*, NO .

Формула, по которой она образуется, дана въ слѣдующемъ уравненіи: $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$. Для поясненія слѣдуетъ замѣтить, что мѣдь—двухзначный металлъ (стр. 151) и поэтому замѣщаетъ два соединительныхъ вѣсѣ водорода азотной кислоты. Слѣдовательно, азотнокислая мѣдь имѣетъ формулу $Cu(NO_3)_2$.

Оксидъ азота готовятъ дѣйствіемъ не слишкомъ концентрированной азотной кислоты на мѣдную проволоку или стружки. При этомъ выдѣляются бурого цвѣта газы, которые, проходя черезъ воду, становятся безцвѣтными и тогда состоятъ изъ окиси азота. Нормальный вѣсъ этого газа—30, соответственно указанной формулѣ NO .

Оксидъ азота мало растворяется въ водѣ и по своимъ физическимъ свойствамъ относится инольмъ сходно съ такъ-называемыми перманентными газами, т.е. кислородомъ, водородомъ и азотомъ. При обыкновенномъ давленіи онъ сжижается лишь при -154° , а его критическая температура лежитъ при -93° .

Самымъ замѣчательнымъ свойствомъ этого соединенія является его способность соединяться съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ. Если цилиндръ, наполненный окисью азота, открыть на воздухъ, то содержимое его сразу окрашивается въ бурый цвѣтъ, потому что газъ, поглощая кислородъ, переходитъ въ соединеніе NO_2 бурого цвѣта. Если дать доступъ чистому кислороду къ окиси азота, которая собрана надъ водой, то объемъ уменьшается, вмѣсто того, чтобы увеличиваться, и, при осторожномъ прибавленіи, можно заставить весь газъ исчезнуть. Это происходитъ отъ того, что образующееся соединеніе NO_2 растворяется водой.

Эту реакцію въ прежнее время неоднократно пытались примѣнить для анализа воздуха, смѣшивая его съ измѣреннымъ количествомъ окиси азота и измѣрля уменьшеніе объема. Между тѣмъ процессъ происходитъ, смотря по обстоятельствамъ, нѣсколько различно, такъ что такимъ путемъ нельзя точно сдѣлать анализъ.

Въ растворахъ *железныхъ солей* окись азота растворяется легко, причемъ получается темное буро-фіолетовое окрашивание. Это явленіе, разъясненіе котораго можетъ быть дано лишь позднѣе, служитъ удобнымъ средствомъ для открытія не только окиси азота, но и другихъ кислородныхъ соединеній азота, которыя сперва переводятся взятой солью желѣза (обыкновенно желѣзный купоросъ) въ окись азота. При нагреваніи до кипѣнія это темно-бурое соединеніе желѣза снова распадается на первоначальную соль желѣза и окись азота, причемъ послѣдняя выдѣляется. Такимъ путемъ можно приготовить чистую окись азота, если нечистый газъ поглощать солью желѣза и затѣмъ снова выдѣлать изъ раствора нагреваніемъ. Другіе газы или не поглощаются, или не выдѣляются при нагреваніи.

* Чтобы воспользоваться этимъ явленіемъ, какъ *реакціей для открытія кислородныхъ соединеній азота*, нецѣтуемое вещество растворяютъ въ небольшомъ количествѣ концентрированной сѣрной кислоты и затѣмъ осторожно прибавляютъ растворъ желѣзнаго купороса, такъ чтобы онъ не смѣшивался съ кислотой, а располагался надъ ней; вслѣдствіе большой разницы плотностей, это легко удается. Если имѣется кислородное соединеніе азота, то скоро между двумя жидкостями образуется темный слой, который, если смотрѣть сбоку, представляется темнымъ штрихомъ (рис. 92).



Рис. 92.

Окись азота довольно легко распадается на кислородъ и азотъ. Поэтому фосфоръ горитъ въ этомъ газѣ, подобно тому, какъ въ кислородѣ, яркимъ пламенемъ. Однако, при всемъ томъ кислородъ имѣется здѣсь не въ свободномъ состояніи и при слабыхъ дѣйствіяхъ при низкой температурѣ кислородъ отщепляется не достаточно быстро, чтобы поддерживать горѣніе. Такъ, раскаленный уголь и горящая сѣра гаснутъ въ окиси азота, тогда какъ ярко горящая лучина продолжаетъ горѣть. Теплота образованія окиси азота составляетъ— $90J$ ($-21,5K$), следовательно, при ея разложеніи выдѣляется значительное количество тепла.

Перекись азота (*азотноватый антидридъ*). Вурый газъ, первоначально получающійся при соединеніи окиси азота съ кислородомъ, содержитъ вдвое больше кислорода, чѣмъ окись азота. Съ помощью охлаждающей смѣси его легко сгустить въ жидкость, которая окрашена въ оранжево-красный цвѣтъ и окраска которой становится тѣмъ слабѣе, чѣмъ ниже температура. При достаточно низкой температурѣ жидкость застываетъ въ кристаллы, точка плавленія которыхъ лежитъ при -12° и которые почти безцвѣтны. При 22° жидкость кипитъ.

Формула этого соединенія, на основаніи сказаннаго, есть NO_2 или красная сѣ. При попыткахъ опредѣлить ее по плотности паровъ, для нормального вѣса получаются величины, которыя мѣняются съ

температурой и давленіемъ. Чѣмъ ниже температура и чѣмъ выше давленіе, тѣмъ больше нормальный вѣсъ приближается къ значенію 92, между тѣмъ какъ, наоборотъ, при повышеніи температуры и уменьшеніи давленія численныя значенія приближаются къ 46. При 100° значеніе 46 достигается уже при 2,3 сант. давленія, а затѣмъ при дальнѣйшемъ уменьшеніи давленія остается постояннымъ.

Одновременно съ этимъ измѣняется цвѣтъ паровъ. Въ то время, какъ при низкихъ температурахъ можно наблюдать слабую желто-бурую окраску, окрашиваніе становится темнѣе, красно-бурымъ, по мѣрѣ того, какъ уменьшается плотность пара и, въ концѣ - концовъ, паръ уже въ тонкихъ слояхъ оказывается почти непрозрачнымъ, темно - краснымъ. При охлажденіи и сжатіи снова появляется прежняя блѣдная окраска.

* Эти соотношенія легко представить въ наглядной формѣ, если двѣ одинаковыя трубки въ 2 сант. въ поперечникѣ заполнить при одинаковыхъ условіяхъ парами перекиси азота, запахать ихъ и нагрѣвать одну изъ нихъ. Въ то время, какъ трубка, находящаяся при обыкновенныхъ температурахъ, кажется блѣдно-бураго цвѣта, нагрѣтая скоро принимаетъ замѣтную темную окраску. Благодаря тому, что обѣ трубки при этихъ условіяхъ, независимо отъ температуры, заключаютъ въ себѣ одинаковыя количества вещества, сравненіе обезпечено.

Это явленіе объясняется тѣмъ, что существуютъ два различныхъ соединенія одинаковаго состава, которые являются *полимарными*, причѣмъ одно содержитъ вдвое больше соединительныхъ вѣсовъ обоихъ элементовъ, чѣмъ другое. Первое соотвѣтственно его плотности, имѣетъ формулу NO_2 , другое N_2O_4 . Первое, окрашено въ темный цвѣтъ и получается при высокой температурѣ и незначительномъ давленіи; другое почти безцвѣтно и образуется изъ перваго при обратныхъ отношеніяхъ. При всѣхъ условіяхъ пары перекиси азота представляютъ смѣсь двухъ формъ, и на основаніи ея плотности можно вычислить составныя части обѣихъ формъ.

* Такъ, при 50° и 49,8 ст. давленія нормальный вѣсъ D найдется равнымъ 62. Если черезъ x назовемъ часть всей смѣси NO_2 по объему, то N_2O_4 равняется $1-x$, и смѣсь обѣихъ имѣетъ нормальный вѣсъ

$$D = x \cdot 46 + (1-x) \cdot 92. \text{ Отсюда } x = \frac{92 - D}{46}$$

и при подстановкѣ вышеприведеннаго значенія $D = 62$, $x = 0,65$. Следовательно, при этихъ условіяхъ паръ содержитъ 0,65 объемныхъ частей простого соединенія и 0,35 удвоеннаго. Такъ какъ послѣднее имѣетъ столько же, сколько 0,70 объемныхъ частей простого, то часть простого соединенія по вѣсу

$$\frac{0,65}{0,65 + 0,70} = 0,48.$$

Такимъ образомъ, между обѣими формами NO_2 и N_2O_4 существуетъ химическое равновѣсіе, вълѣдствіе чего температурой и давленіемъ опредѣляется количественное отношеніе обѣихъ формъ. Если даны двѣ изъ этихъ величинъ, то дана также и третья, т.-е. при данной температурѣ и данномъ давленіи можетъ существовать только опредѣленное отношеніе между обѣими составными частями. Съ другой стороны, когда

при определенномъ давленіи требуется узнать данное отношеніе составныхъ частей, тогда этому отвѣчаетъ вполнѣ определенная температура.

Законъ, которому подчиняется это равновѣсіе, выражается формулой

$$a^2/b=k,$$

гдѣ a означаетъ концентрацію формы NO_2 и b концентрацію формы N_2O_4 ; величина k зависитъ отъ температуры: напротивъ, при постоянной температурѣ она остается постоянной. Поэтому она можетъ быть названа также константой равновѣсія.

Подъ концентраціей разумѣется вычисленное въ моляхъ количество цилиндровъ вѣдствъ, дѣленное на объемъ, измѣренный въ куб. сант.

Уравненіе говоритъ, что, когда концентрации обѣихъ формъ уменьшаются, благодаря увеличенію объема, ихъ количественное отношеніе остается неизмѣннымъ. Если, напримѣръ, объемъ настолько увеличивается, что a падаетъ до половины своего значенія, то b уменьшается не на половину, но должно понижаться до одной четверти для того, чтобы уравненіе осталось выполненнымъ. Другими словами, при увеличеніи объема, т.-е. при уменьшеніи давленія, часть формы N_2O_4 превращается въ NO_2 , какъ это выше доказано было на опытѣ.

Если принять въ соображеніе, что, въ силу указанного сейчасъ превращенія болѣе плотной формы въ менѣе плотную, давленіе должно становиться больше, нежели оно оставалось бы безъ этого превращенія, то понятно, что указанная формула передаетъ тотъ же самый законъ, который въ качественномъ смыслѣ былъ высказанъ на стр. 226; при измѣненіи системы наступаетъ слѣдствіе, которое противодѣйствуетъ этому измѣненію. При уменьшеніи давленія нѣкоторое количество болѣе плотнаго газа распадается и опять уменьшеніе давленія отчасти приостанавливается. Наоборотъ, при уменьшеніи объема давленіе растетъ не въ такой степени, какъ въ простомъ газѣ, но нѣсколько NO_2 уплотняется въ N_2O_4 и давленіе не можетъ сдѣлаться столь высокимъ.

Загѣмъ было доказано, что при уплотненіи NO_2 въ N_2O_4 выделяется теплота. Поэтому на основаніи того же самаго принципа при повышеніи температуры будетъ наступать процессъ, противодѣйствующій нагрѣванію, т.-е. N_2O_4 будетъ распадаться на NO_2 , потому что этотъ процессъ связанъ съ потребленіемъ теплоты. Опытъ также согласуется съ этимъ заключеніемъ.

* Теплота образованія перекиси азота въ ея простой формѣ составляетъ— $32J$ ($-7,6K$), т.-е. для ея образованія потребляется энергія. При переходѣ въ другую форму N_2O_4 выделяется теплота $2N_2O_2 = N_2O_4 + 54J$ ($13K$).

Законъ дѣйствія массы. Только-что изложенныя отношенія являются специальнымъ случаемъ общаго закона, который управляетъ всеми химическими состояніями равновѣсія. Онъ можетъ быть выраженъ въ слѣдующемъ видѣ.

Пусть химическій процессъ между m_1, m_2, \dots молями веществъ A_1, A_2, \dots и n_1, n_2, \dots молями B_1, B_2, \dots определяется уравненіемъ вида

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \dots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \dots;$$

тогда равновѣсіе будетъ въ томъ случаѣ, когда концентрации a_1, a_2, a_3, \dots b_1, b_2, b_3, \dots участвующихъ веществъ достигаютъ нѣкоторыхъ величинъ. Эти величины опредѣляются слѣдующимъ уравненіемъ:

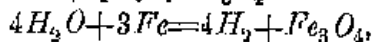
$$\frac{a_1^{m_1} a_2^{m_2} a_3^{m_3} \dots}{b_1^{n_1} b_2^{n_2} b_3^{n_3} \dots} = k.$$

Такимъ образомъ, вещества съ ихъ концентраціями, стоящія по одну сторону уравненія реакціи, входятъ въ числитель, стоящія же по другую сторону—въ знаменатель дроби, причемъ каждая концентрація входитъ столько разъ множителемъ, сколько единицъ въ числѣ молей, съ которыми она принимаетъ участіе въ реакціи. При этомъ предполагается, что уравненіе реакціи написано въ молекулярныхъ или нормальныхъ формулахъ. Величина k оказывается постоянной при данной температурѣ, т. е. не зависитъ отъ абсолютныхъ значеній концентрацій, но измѣняется отъ температуры.

Измѣняющіяся концентраціи могутъ быть лишь у газообразныхъ и растворенныхъ веществъ. У твердыхъ веществъ и гомогенныхъ жидкостей концентрація измѣняется отъ давленія такъ мало, что вліяніе измѣненія едва замѣтно. Поэтому въ дробѣ, стоящей слѣва, во всѣхъ случаяхъ, гдѣ въ равновѣсіи участвуютъ твердые вещества и гомогенныя жидкости, соответствующіе члены являются постоянными въ уравненіи и могутъ быть перенесены въ правую часть, гдѣ они всѣ вмѣстѣ образуютъ постоянное произведеніе (для постоянной температуры).

Это простое уравненіе является основнымъ всего ученія о химическомъ равновѣсіи и находитъ applicaцію повсюду, гдѣ приходится разсматривать такіе вопросы.

Какъ примѣръ его applicaціи, можетъ служить подробное разъясненіе указаннаго на стр. 97 случая химическаго равновѣсія между водянымъ паромъ, желѣзомъ, окисью желѣза и водородомъ. Образующаяся окись желѣза имѣетъ формулу $Fe_3 O_4$ и поэтому уравненіе говоритъ:



и уравненіе равновѣсія:

$$a_1^4 a_2^3 / b_1^4 b_2 = k.$$

Но a_2 и b_2 относятся къ твердымъ веществамъ (желѣзо и окись желѣза) и поэтому имѣютъ постоянныя значенія. Переносъ ихъ въправо, получаемъ $a_1^4 / b_1^4 = b_2 k / a_2^3$ или, извлекая корень четвертой степени и приравнивая выраженіе $\sqrt[4]{k b_2 / a_2^3} = K$, имѣемъ $a_1 / b_1 = K$. Слѣдовательно, отношеніе между концентраціей (или парціальнымъ давленіемъ) водяного пара къ концентраціи водорода при данной температурѣ должно имѣть постоянное значеніе или оба должны быть пропорціональными. То же самое показалъ опытъ.

Вліяніе температуры на химическое равновѣсіе. Иногда встрѣчается распространенное представленіе, по которому при очень высокой температурѣ всѣ химическія соединенія должны распадаться на свои составныя части, а потому въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ господствуетъ такая температура, на примѣръ, на солнцѣ, химическіе элементы могутъ существовать только *несоединенными*.

Однако, опыт и теорія, созданная на почвѣ общихъ законовъ энергетики, даютъ иной отвѣтъ. На основаніи общаго принципа подвижнаго равновѣсія, по которому при всякомъ давленіи, нарушающемъ равновѣсіе, возникаютъ процессы, противодействующіе давленію, также необходимо заключить, что при болѣе высокой температурѣ наступитъ реакція, противодействующая повышеіію температуры, т. е. поглощающая теплоту. Если бы все химическія разложенія совершались съ поглощеніемъ тепла, то вышеприведенное мнѣніе было бы справедливо. Но есть очень много веществъ (и къ числу ихъ относятся почти все кислородныя соединенія азота), которыя получаютъ изъ элементовъ съ поглощеніемъ энергіи. Такія соединенія должны быть болѣе устойчивыми какъ разъ при повышенной температурѣ, а потому не могутъ разрушаться отъ сильнаго нагреванія.

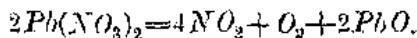
Извѣстно большое число примѣровъ этого общаго закона. Такъ, съ повышеііемъ температуры возрастаетъ упругость пара всякой жидкости, т. е. въ данномъ объемѣ жидкости испаряется больше, потому что испареніе происходитъ съ поглощеніемъ тепла. Если бы когда-нибудь удалось найти жидкость, превращающуюся въ паръ съ выдѣленіемъ тепла, то она должна была бы обладать такимъ свойствомъ, что упругость ея паровъ понижается съ повышеііемъ температуры.

Разсматривая уравненіе стр. 318 съ этой точки зрѣнія, можно сказать, что съ повышеііемъ температуры должны количественно возрастать тѣ вещества, которыя образуются съ поглощеніемъ тепла изъ веществъ, стоящихъ по другую сторону уравненія реакціи. Отсюда всегда можно понять смыслъ, въ которомъ будетъ перемиѣняться химическое равновѣсіе съ повышеііемъ температуры.

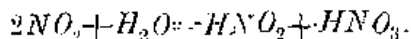
Въ вышеприведенномъ примѣрѣ дѣйствіе водяного пара на желѣзо связано съ выдѣленіемъ тепла, следовательно, наоборотъ, водяной паръ образуется изъ окиси желѣза и водорода съ поглощеніемъ тепла. Поэтому съ повышеііемъ температуры отношеніе водяного пара къ водороду должно возрастать или съ повышеііемъ температуры водяной паръ все меньше будетъ разлагаться желѣзомъ. Опять показалъ это раньше, чѣмъ стала извѣстна теорія.

Это качественное положеніе облечено также въ математическую формулу. Но отъ вывода ея здѣсь приходится воздержаться, потому что для тѣхъ случаевъ, гдѣ мы имѣемъ въ виду приложить ее, достаточно и качественной формы.

Приготовленіе перекиси (диоксида) азота возможно съ помощью ранѣе указаннаго (стр. 315) процесса, такъ какъ окись азота подъ вліяніемъ кислорода превращается въ перекись азота. Бурные пары, выдѣляющіяся при дѣйствіи азотной кислоты на металлы, пропускаютъ послѣ высушиванія вмѣстѣ съ кислородомъ въ охладительную смѣсь и регулируютъ такъ такимъ образомъ, чтобы кислородъ былъ въ избыткѣ. При новой перегонкѣ легко получить чистое вещество. Можно также воспользоваться разложеніемъ нѣкоторыхъ азотнокислыхъ солей съ помощью нагреванія. Азотнокислый свинецъ даетъ, напримѣръ, перекись азота по уравненію:

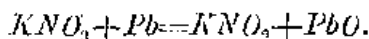


Въ водѣ, какъ уже было указано, перекиси азота растворяется. Впрочемъ, при этомъ она измѣняется, разлагаясь элементами воды на азотную и азотистую кислоты:



Азотистая кислота. Азотнокислыя соли, напримеръ, нитратъ калия, при возстановленіи отдаютъ кислородъ и переходятъ въ соли другой кислоты, называемой *азотистой кислотой*. Новыя соли носятъ названіе азотистокислыхъ солей или *нитритовъ*.

Лучше всего годится для этого возстановленія металлическій свинецъ, который дѣйствуетъ по формулѣ:



Выщелачивая смѣсь водой, можно отдѣлить легко растворимый азотнокислый калий отъ трудно растворимой окиси свинца. Малыя количества свинца, переходящая въ растворъ въ силу побочной реакціи, осаждаютъ, пропуская въ растворъ углекислоту.

При попыткахъ выдѣлить свободную кислоту HNO_2 изъ солей оказывается, что сама по себѣ она непостоянна. При обливаніи азотнокислого калия серной кислотой получаютъ бурныя пары; хотя они имѣютъ составъ ангидрида азотистой кислоты N_2O_3 , но представляютъ смѣсь окиси и двуокиси азота. Если эти пары пропускать въ воду, то получается слабо окрашенный въ синій цвѣтъ растворъ, который, по всей вѣроятности, содержитъ отчасти азотистую кислоту, но непрерывно выдѣляетъ окись азота и, въ концѣ-концовъ, переходитъ въ азотную кислоту по формулѣ $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$.

Тѣ же самыя пары получаютъ также изъ азотной кислоты, если разлагать ее при опредѣленныхъ условіяхъ возстановляющими средствами. Если взять кислоту удѣльнаго вѣса 1,30 до 1,35 и нагревать ее съ мышьяковатымъ ангидридомъ (стр. 48), тогда послѣдній отнимаетъ отъ азотной кислоты одинъ соединительный вѣсъ кислорода и полученная азотистая кислота распадается на воду и упомянутыя бурныя пары. Такъ какъ они служатъ для многихъ важныхъ химическихъ реакцій, именно въ органической химіи, то этотъ способъ приготовленія применяется часто.

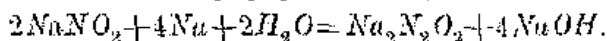
Въ охладительной смѣси эти пары даютъ жидкость, окрашенную въ синій или зеленый цвѣтъ; изъ нея путемъ дробной перегонки можно выдѣлить часть, кипящую при $3,5^{\circ}$, темно-синяго цвѣта (который въ чистомъ видѣ выступаетъ именно при низкихъ температурахъ). Она имѣетъ составъ азотистаго ангидрида и ее можно считать за соединеніе N_2O_3 .

Для распознаванія іона NO_2' прежде всего служить общая реакція кислородныхъ соединеній азота съ желѣзнымъ купоросомъ (стр. 315). Отъ іона NO_3' азотной кислоты онъ отличается тѣмъ, что азотнокислыя соли или нитриты уже при подкисленіи какими-нибудь болѣе сильными кислотами выдѣляютъ бурныя пары, особенность которыхъ только-что была указана. Сильнымъ окислительнымъ средствомъ можно перевести NO_2' въ NO_3' . Основанный на этомъ объемный методъ будетъ указанъ позднѣе при марганцовокисломъ калии.

Далѣе, іонъ NO_2' вступаетъ съ кобальтомъ (стр. 54) въ „комплексныя“ соли, которыя частью легко распознаются. Впрочемъ, реакція гораздо больше служитъ для открытія кобальта, нежели азотистой кислоты, и потому будетъ описана при этомъ металлѣ.

Теплота образования азотистой кислоты въ слабомъ водномъ растворѣ изъ элементовъ составляетъ — $28J$ ($-6,7K$), согласно уравненію $H_2 + N_2 + 2O_2 + aq = 2HNO_2 aq - 2 \times 28J$.

Азотноазотистая кислота. Соответствующимъ образомъ направлена возстановленіе нитратовъ, можно отнимать у нихъ еще одинъ кислородъ, и тогда получаются соли *азотноазотистой* кислоты. Изъ числа различныхъ методовъ ихъ приготовленія теоретически наиболѣе ясной является реакція съ натріемъ. Этотъ металлъ растворяютъ въ ртути (такимъ образомъ полученная „амальгама натрия“ дѣйствуетъ на другія вещества не такъ энергично, какъ чистый натрій, и поэтому болѣе пригодна для многихъ реакцій, нежели натрій) и дѣйствуютъ на растворы нитрата или нитрита натрия. Процессъ можно формулировать въ случаѣ нитрата такъ: $2NaN_2O_3 + 8Na + 4H_2O = Na_2N_2O_2 + 8NaOH$, а въ случаѣ нитрита:



Изъ нитровой соли готовятъ трудно растворимую серебристую соль, которая очищается промываніемъ. Разлагая эту соль хлористымъ водородомъ въ отсутствіи воды, причемъ въ качествѣ растворителя употребляютъ эфиръ (органическое соединеніе), получаютъ азотноазотистую кислоту $H_2N_2O_2$ въ видѣ бѣлыхъ кристаллическихъ пластинокъ, очень непрочныхъ и легко взрывающихся. Водный растворъ сохраняется нѣсколько дольше, но все же ограниченное время: скоро онъ начинаетъ выдѣлять газъ, N_2O , ангидридъ азотноазотистой кислоты.

Вещество N_2O , носящее названіе *закиси азота*, получается при многихъ условіяхъ, которыя должны были бы давать собственно азотноазотистую кислоту. Закись азота гораздо болѣе прочна, чѣмъ соответствующая ей кислота, и пока не удалось превратить ее въ азотноазотистую кислоту или какую-либо изъ ея солей.

Закись азота обыкновенно готовится изъ азотнокислаго аммоніа; что касается этой реакціи, то придется сослаться на слѣдующій отдѣлъ объ амміачныхъ соединеніяхъ; здѣсь можно указать только свойства закиси азота.

Закись азота представляетъ собой газъ, состоящій изъ двухъ соединительныхъ вѣсовъ азота и одного соединительнаго вѣса кислорода; соответственно плотности 44, его формула — N_2O . Газъ—бесцвѣтенъ, имѣетъ слабый сладковатый запахъ и въ водѣ растворяется довольно обильно. При комнатной температурѣ вода поглощаетъ приблизительно равный объемъ газа. Точно такъ же газъ относительно легко сжимается, потому что его критическая температура лежитъ при $+39^\circ$; критическое давленіе — 78 атм. При 0° упругость его пара составляетъ 36 атм., упругость пара въ одну атмосферу или обыкновенная точка кипѣнія лежитъ при -90° .

Закись азота отдаетъ свой кислородъ еще легче, чѣмъ окись азота, такъ что не только фосфоръ и ярко горящая лучина продолжаютъ го-

рѣтъ въ ней, но и уголь и сѣра, разъ только они предварительно были достаточно нагрѣты. Напротивъ, сѣра гаснетъ, если она внесена въ газъ лишь горящая, безъ нагрѣванія.

Закись азота поощается кровью, и производитъ при этомъ анестезію, поэтому она примѣняется для временнаго наркоза. Организмъ неспособенъ разлагать газъ такимъ образомъ, чтобы утилизировать содержащейся въ немъ кислородъ; поэтому, если приходится вдыхать закись азота довольно долго, то нужно смѣшивать ее съ кислородомъ въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ кислородъ находится въ воздухѣ.

Для образованія закиси азота изъ элементовъ должно было бы поглощаться весьма большое количество энергій, именно $75J: 2N_2 + O_2 = 2N_2O - 2 \times 75J (-18K)$. Точно такое же количество энергій выдѣляется въ формѣ теплоты при разложеніи закиси азота.

Нитросоединенія. Кислотныя дѣйствія азотной кислоты основываются на особенно легкомъ отщепленіи водороднаго іона. Принимая во вниманіе, что и другія кислородныя кислоты, напримѣръ, сѣрная, обнаруживаютъ тѣмъ же реакціи, при которыхъ дѣйствуетъ не водородъ, а гидроксилъ, слѣдуетъ поставить вопросъ, реагируютъ ли также и въ азотной кислотѣ кислородъ и водородъ имѣеть, въ формѣ гидроксила?

Значительная электролитическая диссоціація азотной кислоты позволяетъ прежде всего сдѣлать заключеніе, что если такіе процессы должны наступать, то ихъ слѣдуетъ ожидать въ отсутствіи воды (которая, какъ мы знаемъ, обуславливаетъ образованіе водородо-іона). На самомъ дѣлѣ это такъ и есть.

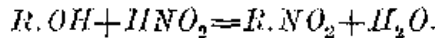
Въ органической химіи есть очень много веществъ, образующихся дѣйствіемъ азотной кислоты на водородныя соединенія, причемъ водородъ уходитъ изъ нихъ вмѣстѣ съ гидроксиломъ азотной кислоты въ видѣ воды, тогда какъ остающаяся отъ азотной кислоты группа NO_2 соединяется съ остаткомъ органическаго вещества, болѣе бѣднымъ на одинъ соединительный вѣтъ водорода. Группу NO_2 называютъ *группой нитро*, а соединенія, получающіеся по общему уравненію реакціи $RH + HNO_3 = RNO_2 + H_2O$, — *нитросоединеніями*.

* По вѣрности этотъ процессъ имѣетъ совершенно такой же видъ, какъ и образованіе солей, особенно, если допустить, что гидроксилъ заранее образованъ въ азотной кислотѣ, и если писать уравненіе въ видѣ $NO_2OH + RH = RNO_2 + H_2O$. Впрочемъ, это могло бы повести къ ошибкамъ, если на основаніи такого формальнаго сходства признать объ реакціи по существу одинаковыми. Именно, въ такомъ случаѣ пришлось бы при этой реакціи разсматривать азотную кислоту, какъ основаніе, и водородное соединеніе RH , какъ кислоту.

* Существенное отличіе отъ обыкновеннаго образованія солей состоитъ именно въ томъ, что здѣсь дѣло идетъ не о іонной реакціи въ смѣсѣ образованія соли, потому что, какъ водородное соединеніе RH — не кислота, такъ и азотная кислота — не основаніе, наконецъ, и получающееся нитросоединеніе не представляетъ собой соли. На основаніи сказаннаго, различіе особенно ясно выражается также въ томъ, что образованіе нитросоединеній происходитъ тѣмъ легче, чѣмъ болѣе не-

ключена вода, и притомъ какъ первоначально имѣющаяся вода, такъ и получающаяся отъ самой реакціи. Вредное дѣйствіе послѣдней можетъ быть устранено прибавленіемъ водоотнимающихъ веществъ. Въ качествѣ такового служитъ обыкновенно концентрированная сѣрная кислота и поэтому нитрование или получение нитросоединеній производится большей частью въ присутствіи большихъ или меньшихъ количествъ концентрированной сѣрной кислоты.

Кромѣ какъ дѣйствіемъ азотной кислоты, съ выдѣленіемъ гидроксила, нитросоединенія могутъ также получаться съ помощью азотистой кислоты, причѣмъ удаляется водородъ. Для того, чтобы происходило удаление водорода, въ томъ веществѣ, которое должно переходить въ нитросоединеніе, должна быть соответствующая часть, которая могла бы давать съ водородомъ устойчивое соединеніе. Въ большинствѣ случаевъ это будетъ гидроксилъ, дающій съ водородомъ воду. Тогда мы имѣемъ формулу

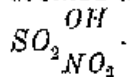


* Это уравненіе также имѣетъ лишь формальное, а не фактическое сходство съ образованіемъ солей; явнѣе всего это обнаруживается на основаніи обратной роли, которую при этомъ играютъ группы NO_2 и R .

Наконецъ, нитросоединенія могутъ получаться при дѣйствіи двуокиси азота на такія вещества, которые способны непосредственно присоединять атомы двуокиси азота. Реакція соответствуетъ образованію хлористыхъ соединеній при дѣйствіи хлора на металлы.

Въ то время, какъ въ органической химіи извѣстно весьма большое количество нитросоединеній, среди неорганическихъ соединеній число ихъ относительно не велико. Впрочемъ, все же нѣкоторыя изъ нихъ достаточно важны и потому заслуживаютъ здѣсь разсмотрѣнія.

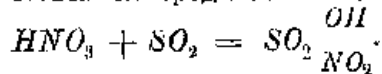
Нитросѣрная кислота. Важнѣйшимъ неорганическимъ нитросоединеніемъ является нитросульфоновая или нитросѣрная кислота, составъ которой и реакціи выражаются формулой



Для полученія такого соединенія можно дѣйствовать или азотной кислотой на водородное соединеніе радикала $SO_2(OH)$, или азотистой кислотой на гидроксильное соединеніе того же самаго радикала. Оба пути приводятъ къ цѣли.

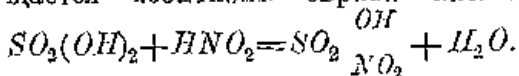
Водородное соединеніе $SO_2(OH)$ есть не что иное, какъ сѣрнистая кислота (стр. 274); слѣдовательно, изъ сѣрнистой кислоты и азотной должна бы получаться нитросѣрная кислота.

Въ самомъ дѣлѣ это соединеніе образуется, если, вмѣсто сѣрнистой кислоты, пропускать въ концентрированную азотную кислоту сѣрнистый ангидридъ. Благодаря этому, получается то особенное преимущество, что при реакціи вода не образуется, и, такимъ образомъ, нечего опасаться ея вреднаго вліянія. Процессъ происходитъ просто по уравненію



Равнымъ образомъ и другой путь приводитъ къ той же цѣли. Если азотистую кислоту (или же ея пары, имѣющіе одинаковый ст.
2)*

ней составъ; стр. 320) пропускать въ гидроксильное соединеніе радикала $SO_2(OH)$, т.-е. въ концентрированную сѣрную кислоту, то образуется нитросѣрная кислота вмѣстѣ съ водой; послѣдняя поглощается избыткомъ сѣрной кислоты. Уравненіе процесса таково:



Помимо этихъ двухъ типическихъ методовъ, существуетъ еще рядъ другихъ, но все ихъ, въ сущности, можно свести къ названному. Нѣкоторые изъ этихъ способовъ образованія будутъ упоминаться поздѣе.

Нитросѣрная кислота представляетъ твердое кристаллическое вещество бѣлаго цвѣта, которое плавится съ разложеніемъ при 73° и очень чувствительно къ водѣ, причемъ подъ влияніемъ воды превращается въ сѣрную и азотистую кислоты (которая отчасти разлагается далѣе; стр. 320): $SO_2(OH)NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$. Напротивъ, она растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ и образуетъ весьма прочный растворъ, который выдерживаетъ даже нѣкоторое разжиженіе водой, причемъ устанавливаются соответствующія равновѣсія.

Соединеніе носитъ также названіе *камерныхъ кристалловъ*, потому что оно легко образуется въ условіяхъ, имѣющихъ мѣсто въ свинцовыхъ камерахъ при фабрикаціи сѣрной кислоты, когда обнаруживается недостатокъ воды. Усиливая притокъ водяного пара, легко удастся заставить исчезнуть камерные кристаллы, которые при правильно регулируемомъ производствѣ не появляются.

Далѣе, задерживанію сѣрныхъ окисловъ азота изъ удаляемыхъ газовъ при фабрикаціи сѣрной кислоты, что производится, по стр. 280, обработкой ихъ концентрированной сѣрной кислотой въ „баннѣ Гей-Люссака“, основывается на образованіи при этихъ условіяхъ нитросѣрной кислоты. Когда „нитрозы“, какъ называется получающійся при этомъ растворъ нитросѣрной кислоты въ избыткѣ сѣрной, смѣшивается съ водой или разведенной „камерной кислотой“, то происходитъ вышеуказанное разложеніе, и снова выделяется азотистая кислота. Этотъ процессъ заставляютъ совершаться передъ входеніемъ газовъ въ свинцовыя камеры въ „Глюцеровой баннѣ“ (стр. 280).

* Нитросѣрной кислотѣ хотѣли даже приевить особенную роль при образованіи сѣрной кислоты въ свинцовыхъ камерахъ. Между тѣмъ эта роль пока настолько еще гипотетична, что не заслуживаетъ болѣе подробнаго разсмотрѣнія.

Такъ какъ въ нитросѣрной кислотѣ еще остается неизмѣненнымъ одинъ изъ двухъ соединительныхъ вѣсовъ водорода сѣрной кислоты, то можно допустить, что она имѣетъ кислотныя свойства. Между тѣмъ соли этой кислоты неизвѣстны и въ водномъ растворѣ кислота также не можетъ существовать, потому что водой она разлагается.

* Это разложеніе можно будетъ представлять въ такомъ видѣ, что сначала имѣетъ мѣсто электролитическая диссоціація кислоты HSO_3NO_2 съ образованіемъ аніона SO_3NO_2' . Этотъ аніонъ непрочно, но разлагается водой далѣе, по уравненію $SO_3NO_2' + H_2O = HSO_4' + HNO_2$. Оба продукта распада съ своей стороны претерпѣваютъ дальнѣйшія превращенія; первый іонъ отчасти распадается далѣе на другой іонъ и

водородный ионъ, а азотистая кислота испытываетъ описанное на стр. 320 разложение на окись азота и азотную кислоту.

Въ этомъ случаѣ, какъ и во многихъ другихъ чувствительность нитросѣрной кислоты къ водѣ зависитъ отъ того, что при дѣйствіи воды могутъ образоваться весьма прочные іоны.

Дальнѣйшія нитросоединенія сѣрной кислоты. Какъ одинъ гидроксилъ сѣрной кислоты можетъ быть замѣненъ группой нитро, точно также это должно бы быть и съ другимъ, т.-е. можно ожидать образованія динитросульфурила $SO_2(NO_2)_2$. Такое соединеніе должно было бы получаться по данной схемѣ изъ сѣрнистаго ангидрида и двуокиси азота и можно было бы представлять его совершенно сходно съ хлористымъ сульфуриломъ (стр. 296). Между тѣмъ до сихъ поръ такое вещество еще неизвѣстно.

Напротивъ, получается динитросоединеніе пиросѣрной кислоты, соответствующее хлористому пиросульфурилу, при нагреваніи нитросѣрной кислоты. При этомъ она терветъ воду и даетъ названное соединеніе по уравненію $2SO_2(OH)(NO_2) - H_2O = S_2O_7(NO_2)_2$.

То же самое вещество получаютъ дѣйствіемъ окиси азота на сѣрный ангидридъ, причемъ выделяется двуокись сѣры.

Динитропиросульфурилъ представляетъ собой сходную по виду съ камерными кристаллами бѣлую кристаллическую массу, которая плавится при 217° и кипитъ при 360° .

Царская водка. Смѣшенная азотную кислоту съ соляной, получаютъ реактивъ, примѣняемый для растворенія нѣкоторыхъ металловъ, каковы золото и платина, нерастворимые ни въ азотной, ни въ соляной кислотахъ. Благодаря такой реакціи, реактивъ получилъ отъ алхимиковъ названіе царской водки.

Дѣйствіе царской водки основывается прежде всего на томъ, что хлористоводородная кислота окисляется кислородомъ азотной кислоты до хлора, который легко дѣйствуетъ на названные металлы, превращая ихъ въ хлористые. На ряду съ этимъ образуются хлористыя производныя окиси азота, о которыхъ сейчасъ придется говорить.

* Требуется разъясненіи, почему царская водка является видимо болѣе сильнымъ окислительнымъ средствомъ, чѣмъ ея составныя части, въ особенности азотная кислота. Такъ какъ послѣдняя дѣйствуетъ окисляющимъ образомъ на соляную кислоту и освобождаетъ хлоръ, то ея свободная химическая энергія можетъ лишь уменьшаться, а не увеличиваться.

* Отвѣтъ лежитъ въ томъ обстоятельстве, что получающіяся хлористыя соединенія названныхъ металловъ оказываются гораздо болѣе прочными, нежели нитраты, которые могли бы получаться при дѣйствіи азотной кислоты. Переходъ между исходными и конечными продуктами, слѣдовательно, оказывается рѣзче при царской водкѣ, чѣмъ при азотной кислотѣ, другими словами, не потому такъ дѣйствуетъ царская водка, что она стоитъ выше азотной, но потому, что продукты ея дѣйствія стоятъ значительно ниже.

При нагреваніи царской водки самой по себѣ выделяются легко летучія вещества, состоящія изъ азота, хлора и кислорода и предста-

вляющія смѣсь различныхъ соединеній. Интересны изъ нихъ соединенія NO_2Cl и $NOCl$, хлорангидриды азотной кислоты и азотистой (хлористый нитрозилъ). Ихъ свойства еще до нѣкоторой степени подлежатъ сомнѣнью и поэтому не заслуживаютъ здѣсь указанія. Напротивъ, слѣдуетъ подчеркнуть, что ихъ можно представлять себѣ, какъ хлористыя производныя азотной и азотистой кислотъ, въ которыхъ гидроксилъ замѣщенъ хлоромъ. Поэтому ихъ можно сравнивать съ хлористыми производными сѣрной кислоты (стр. 296)

Каталитическія дѣйствія окисловъ азота. Когда азотная кислота применяется для окисленія, то наблюдается обыкновенно такое явленіе, что сначала дѣйствіе ея весьма слабо; затѣмъ оно усиливается, достигая нѣкотораго высшаго пункта, и отсюда снова убываетъ до конца.

Последнюю стадію этого процесса легко понять; если представить себѣ, что въ силу процесса окисленія безпрестанно уменьшается концентрація азотной кислоты, какъ и большей частью концентрація окисляющагося вещества, то ясно, что и скорость процесса (которая повышается и падаетъ вмѣстѣ съ концентраціей дѣйствующихъ веществъ) должна уменьшаться.

Но отчего зависитъ начальное ускореніе? Причина ускоренія лежитъ въ томъ, что реакція протекаетъ съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла; слѣдовательно, температура повышается и, такъ какъ, благодаря этому, скорость реакція необходимымъ образомъ возрастаетъ (стр. 64), то вполне возможно, что возрастаніе скорости отъ температуры превышаетъ уменьшеніе скорости, происходящее отъ потребления дѣйствующихъ веществъ.

Но если исключить вліяніе повышенія температуры, отводъ постоянно производимую теплоту (например, устанавливая сосудъ въ массѣ воды съ постоянной температурой), то опять-таки всегда наблюдается весьма замѣтное начальное ускореніе. Это происходитъ отъ того, что скорость, съ которой азотная кислота производитъ свое окислительное дѣйствіе, въ очень значительной степени усиливается каталитически отъ присутствія ея продуктомъ возстановленія, въ особенности двуокиси азота. Последнее вещество оказывалось уже весьма дѣйственнымъ и важнымъ ускорителемъ при фабрикаціи сѣрной кислоты, т.-е. при окисленіи сѣрнистой кислоты свободнымъ кислородомъ (стр. 280), и извѣстенъ еще цѣлый рядъ другихъ случаевъ, въ которыхъ двуокись азота дѣйствуетъ, какъ ускоритель окисленія.

Поэтому, если требуется по возможности усилить окислительное дѣйствіе, то употребляютъ красную дымящую азотную кислоту, т.-е. кислоту, содержащую въ растворѣ низшіе окислы, особенно двуокись азота; такая кислота получается перегонкой азотной при высокой температурѣ (стр. 310), или же когда при перегонкѣ прибавляютъ немного возстановляющихъ веществъ (органическія вещества).

Наоборотъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда дѣло идетъ о другихъ дѣйствіяхъ азотной кислоты и нужно избѣгать окисленія, слѣдуетъ употреблять кислоту, по возможности свободную отъ низшихъ окисловъ. Ее легко узнать по отсутствію окраски; изъ желтой кислоты можно

удалить эти низшіе окислы, болѣе летучіе, чѣмъ азотная кислота, пропусканіемъ тока сухого воздуха. Это важно, напримѣръ, при приготовленіи нитросоединеній изъ органическихъ веществъ (стр. 322).

Сравненіе кислородныхъ соединеній азота съ соединеніями галогидовъ. Между кислотами, производимыми отъ азота путемъ присоединенія кислорода, и соответствующими соединеніями галогидовъ существуетъ поразительное сходство, которое выражается не только въ аналогіи формулъ, но и въ растворимости и прочпости, равно какъ въ изоморфизмѣ соответственныхъ солей. Нижеслѣдующій обзоръ показываетъ эти сходства:

<p style="text-align: center;">— — — — —</p> <p>Азотная кислота HNO_3</p> <p>Азотистая кислота HNO_2</p> <p>Азотноватистая кислота HNO</p> <p>Перекись азота NO_2</p> <p>Окись азота NO</p> <p>Закись азота N_2O</p>	<p style="text-align: center;">— — — — —</p> <p>Хлорная кислота $HClO_3$</p> <p>Хлорноватая кислота $HClO_2$</p> <p>Хлористая кислота $HClO$</p> <p>Хлорноватистая кислота $HClO$</p> <p>Перекись хлора ClO_2</p> <p style="text-align: center;">— — — — —</p> <p>Окись хлора Cl_2O</p>
--	---

Въ обонхъ рядахъ прочности, возрастаетъ съ увеличеніемъ содержанія кислорода. Только вообще соединенія хлора менѣе прочны, чѣмъ соединенія азота.

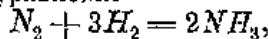
Два главныхъ соединенія, хлорноватая и азотная кислоты, образуютъ исключительно растворимы соли.

Амміакъ. Азотъ и водородъ могутъ давать соединеніе, содержащее три соединительныхъ вѣса водорода и одинъ соединительный вѣсъ азота и, судя по его нормальному вѣсу 17, имѣющее формулу NH_3 . Оно представляетъ собой газообразное вещество, легко растворяющееся въ водѣ и имѣющее рѣзкій, весьма характерный запахъ.

Если смѣшать азотъ и водородъ въ объемномъ отношеніи 1 : 3 и черезъ смѣсь пропускать электрическія искры, то соединенія со взрывомъ не происходитъ. Точно также не распадается со взрывомъ амміачный газъ при нагрѣваніи или при дѣйствіи электрическихъ искръ. Но, все-таки, въ обонхъ случаяхъ измѣненія происходятъ: въ первомъ случаѣ образуется нѣкоторое количество амміака, въ другомъ—амміакъ отчасти разлагается. При болѣе продолжительномъ дѣйствіи, въ концѣ-концовъ, въ обонхъ случаяхъ устанавливается одинаковое состояніе, причемъ приблизительно 0,02 общаго объема газа оказывается въ видѣ амміака, а остальная часть 0,98 въ видѣ свободныхъ элементовъ. Другими словами, при указанныхъ условіяхъ, наступаетъ химическое равновѣсіе между веществами, хотя и путемъ крайне медленно протекающей реакціи.

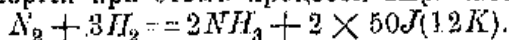
Если амміакъ по мѣрѣ его образованія удалять изъ смѣси, то, въ концѣ-концовъ, можно все заставить перейти въ соединеніе. Это удается, напримѣръ, если смѣсь газовъ держать въ соприкосновеніи съ какой-нибудь кислотой. Кислотами амміакъ поглощается и если продолжительное время пропускать искры черезъ смѣсь газовъ, находящуюся надъ кислотой, то, въ концѣ-концовъ, весь газъ исчезаетъ.

Какъ выходитъ изъ уравненія



объемъ при переходѣ элементовъ въ соединеніе уменьшается съ 4 на 2, т. е. на половину. Обратное измѣненіе происходитъ при разложеніи газа.

Измѣненіе энергій при этомъ процессѣ выражается уравненіемъ



Аммиакъ весьма обильно растворяется въ водѣ; при комнатной температурѣ вода поглощаетъ около 800 объемовъ или 0,6 вѣсовыхъ частей. Впрочемъ, до гѣкоторой степени онъ еще слѣдуетъ закону Генри, особенно при болѣе высокой температурѣ. Кипяченіемъ его можно удалить, сполна изъ раствора. Отсюда необходимо слѣдуетъ, что всѣ растворы аммиака должны имѣть болѣе низкую точку кипѣнія, нежели чистая вода. Дѣло въ томъ, что если бы существовалъ растворъ съ болѣе высокой точкой кипѣнія, то онъ долженъ былъ бы оставаться при перегонкѣ и, въ кипѣль-концовѣ, переходить съ неизмѣннымъ составомъ.

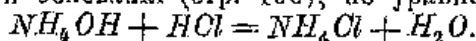
Водный растворъ аммиака окрашиваетъ красную лакмусовую бумагу въ синій цвѣтъ и, слѣдовательно, заключаетъ въ себѣ вещество основнаго характера. Такъ какъ въ такихъ веществахъ долженъ быть гидроксилъ-ионъ OH , то слѣдуетъ допустить, что аммиакъ въ водѣ, по крайней мѣрѣ отчасти, переходитъ въ гидроксильное соединеніе. Это можетъ происходить, только путемъ присоединенія элементовъ воды и поэтому имѣется соединеніе общей формулы $NH_3 + nH_2O$. Всѣ извѣстныя факты говорятъ за то, что число $n = 1$ и что соединеніе нужно писать $NH_3 + H_2O$ или, чтобы показать гидроксилъ, — NH_4OH .

Мы уже видѣли, что сложный ионъ азотной кислоты NO_3 имѣетъ сходство съ простымъ иономъ соляной кислоты Cl ; по аналогіи заключаемъ, что въ растворѣ аммиака на ряду съ гидроксильномъ имѣется сложный катионъ NH_4 , соответствующій натрію-иону Na . Такъ какъ онъ связалъ только съ однимъ гидроксильномъ, то онъ однозначенъ, подобно иону калия или натрія; и по другимъ отношеніямъ, имѣю по кристаллической формѣ соответствующихъ солеобразныхъ соединеній, ионъ NH_4 или *аммоній-ионъ* весьма сходенъ съ калиемъ-иономъ.

Поэтому аммиакъ слѣдуетъ разсматривать, какъ ангидридъ гидрата окиси аммонія NH_4OH . Гидратъ окиси аммонія въ чистомъ видѣ еще не удалось получить такъ же, какъ извѣстенъ только ангидридъ сѣрнистой кислоты, а не сама сѣрнистая кислота. Но относительно его существованія или, вѣрнѣе, существованія іона NH_4 , аммонія-іона, нѣтъ сомнѣнія, точно такъ же, какъ и относительно существованія іона сѣристой кислоты SO_3 .

Эта увѣренность основывается, главнымъ образомъ, на томъ, что существуетъ весьма большое число солей, которыя можно приготовить изъ аммиака и кислоты и которыя всѣ содержатъ ионъ NH_4 . Ему принадлежитъ также рядъ опредѣленныхъ свойствъ, какъ и всякому другому простому или сложному иону.

Если, напримеръ, водный растворъ аммиака дѣйствуетъ на растворъ хлористоводородной кислоты, то происходитъ обыкновенное образованіе соли изъ кислоты и основанія (стр. 196), по уравненію



Такъ какъ при реакціи кислотъ на гидратъ окиси аммонія выделяется какъ разъ столько воды, сколько ея требуется для образованія

гидрата окиси аммонія изъ амміака и воды, то, слѣдовательно, эта вода вообще не нужна для образованія соли, и та же самая соль получается, если просто амміакъ вступитъ въ соединеніе съ кислотой. Напримеръ,

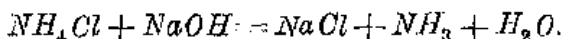


Въ самомъ дѣлѣ такой процессъ происходитъ, и его можно показать весьма наглядно, если въ широкой стеклянный цилиндръ поставить рядомъ одну чашку съ концентрированной соляной кислотой, а другую съ растворомъ амміака. Оба вещества вступаютъ другъ съ другомъ въ газообразномъ состояніи и, такъ какъ получающееся соединеніе NH_4Cl или хлористый аммоній не летуче при комнатной температурѣ, то оно выдѣляется въ видѣ густого бѣлаго дыма, образующаго облачко надъ обѣими чашками.

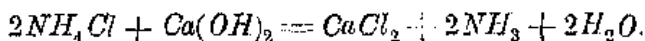
* Образованіе дыма происходитъ замѣтнымъ образомъ уже при столь малыхъ количествахъ амміака, что этимъ пользуются для открытія амміака. Если въ отверстіе сосуда, въ которомъ выдѣляется амміачный газъ, внести палочку, смоченную соляной кислотой, то она сейчасъ же обнаруживается, благодаря образованію дыма.

Въ полномъ растворѣ амміака только небольшая часть этого вещества находится въ состояніи диссоціированнаго гидрата окиси. Это вытекаетъ изъ того, что основныя свойства этого раствора далеко не такъ сильно выражены, какъ, напримеръ, въ соответствующемъ растворѣ бѣлаго натра. Электропроводность, представляющая наиболѣе удобное мѣрило наличныхъ іоновъ, показываетъ, что въ 1% растворѣ амміака только около 0,005 гидрата окиси аммонія, который могъ бы изъ него образоваться, распадается на аммоній- и гидроксиль-іоны. Точно также на основаніи приблизительнаго соблюденія закона поглощенія Генри выходитъ, что амміакъ растворяется въ наибольшей части какъ таковой (или просто какъ гидратъ) и незначительная часть его распадается на іоны. У соляной кислоты, гдѣ имѣетъ мѣсто обратный случай, отклоненія отъ закона Генри весьма значительны (стр. 179). На основаніи многихъ другихъ явленій, которыя придется разсмотрѣть поздѣе, оказывается также, что амміакъ—довольно слабое основаніе, т.-е. образуетъ немного гидроксильнаго іона.

Амміакъ готовится изъ амміачныхъ солей, въ большихъ количествахъ получающихся при газовомъ производствѣ, въ качествѣ побочныхъ продуктовъ, путемъ нагрѣванія ихъ съ какимъ-нибудь другимъ основаніемъ. При этомъ сначала получается гидратъ окиси аммонія; но такъ какъ это—непрочное соединеніе, то оно сейчасъ же распадется на амміакъ и воду, изъ которыхъ первый выдѣляется въ газообразномъ видѣ. Такъ, напримеръ, хлористый аммоній и бѣдкій натръ даютъ амміакъ по слѣдующему уравненію:



Въ технику, вмѣсто бѣдраго натра, примѣняютъ болѣе дешевый гидратъ окиси кальція. Такъ какъ кальцій двузначенъ, то процессъ происходитъ по схемѣ



Газообразный аммиак пропускается в воду, затѣмъ сохраняется и транспортируется в видѣ воднаго раствора. Этотъ раствор называется большей частью просто аммиакомъ, а также нашатырнымъ спиртомъ (по исходному материалу, хлористому аммонію, который носитъ старое названіе нашатыря). Растворъ имѣетъ сильный запахъ газа и при повыше- нии температуры, смотря по степени насыщенія, можетъ выдѣлять его болѣе или менѣе легко. Растворъ представляетъ самый удобный исход- ный материалъ для добыванія газа, потому что для этого стоитъ только его нагрѣвать. Увлекаемые пары воды устраняются пропусканіемъ газа чрезъ твердый ѣдкій натрѣ.

Газообразный аммиакъ можно сжижать давленіемъ при обыкновен- ной температурѣ, потому что его критическая температура лежитъ при 130°. Это происходитъ при 10° подъ давленіемъ 6 до 7 атмосферъ;

точка кипѣнія для атмосфер- наго давленія лежитъ при — 33,5°. При болѣе низкой тем- пературѣ безцвѣтная жидкость застываетъ въ бѣлую массу, плавящуюся при — 74°.

Благодаря своимъ благо- приятнымъ отношеніямъ къ сжи- женію, аммиакъ служитъ въ большомъ размѣрѣ въ холо- дильныхъ машинахъ для полу- ченія низкихъ температуръ. Принципъ этихъ машинъ та- кой, что давленіемъ аммиакъ сжижается, и производимая при этомъ теплота отводится при помощи воды съ обыкновен- ной температурой. Затѣмъ ам- миакъ заставляютъ испаряться, причемъ поглощается тепло;

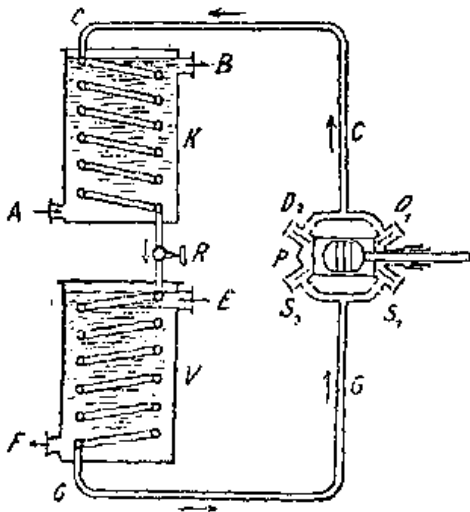


Рис. 93.

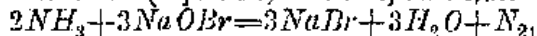
теплота отнимается отъ трудно замерзающаго солянаго раствора; въдѣдствіе этого, соляной растворъ доводится до требуемой низкой температуры и доставляется въ тѣ мѣста, гдѣ нужно производить охлажденіе. Испарившійся аммиакъ снова возвращается въ насосъ, точно такъ же, какъ и соляной растворъ, послѣ того, какъ онъ произвелъ работу охлажденія, и, благодаря этому, его температура снова повысилась.

Рис. 93 даетъ схематическое представленіе аммиачно-холодильной машины въ томъ видѣ, въ какомъ она почти исключительно въ настоя- щее время находитъ примѣненіе. P изображаетъ насосъ, снабженный нагнетательнымъ клапаномъ D и всасывающимъ клапаномъ S. Насосъ доставляетъ аммиакъ въ холодильникъ K, гдѣ онъ сжимается и дово- дится до температуры воды холодильника. Черезъ регулирующий кранъ R жидкій аммиакъ поступаетъ въ испаритель V, гдѣ превращается въ газъ съ помощью насоса; въ испарителѣ циркулируетъ соляной ра-

створъ, который выходитъ черезъ *L'* и въ нагрѣтомъ состоянн снова входитъ черезъ *E*. Такимъ образомъ, осуществляется полный круговоротъ.

Такъ какъ тепло само собою не передается отъ болѣе низкой температуры къ болѣе высокой, то для этого требуется работа, которую доставляетъ машина, приводящая въ дѣйствіе насосъ *P*. Расходъ работы возрастаетъ, смотря по количеству тепла, которое приходится отнимать у соляного раствора, и пониженію температуры, котораго нужно достигнуть.

Для того, чтобы показать химическій составъ амміака, пользуются его разложеніемъ подъ влияніемъ бромноватистокислслаго натра, или „бромноватистой щелочи“ (стр. 223). Оно происходитъ по формулѣ:

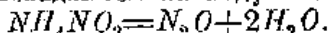


причемъ водородъ амміака окисляется кислородомъ бромноватистаго натра, а азотъ выдѣляется въ газообразномъ видѣ. Собираютъ надъ ртутью измѣренное количество газообразнаго амміака и къ нему прибавляютъ немного воды. Быстрое поднятіе ртути показываетъ очень большую скорость, съ которой газъ растворяется въ водѣ. Затѣмъ съ помощью пинетки, загнутой на нижнемъ концѣ, вводятъ немного бромноватистой щелочи (10 гр. фѣдкаго натра растворяютъ въ 100 гр. воды и при охлажденн прибавляютъ 6 куб. смт. брома); вслѣдъ за этимъ начинается выдѣляться азотъ, занимающій половину первоначальнаго объема амміака (когда установится прежнее давленіе); азотъ можно обларужить по его свойству ни горѣть, ни поддерживать горѣніе.

Вслѣдствіе содержанія водорода, амміакъ можетъ горѣть; впрочемъ скорость его горѣнія слишкомъ незначительна, такъ что струя газа не можетъ продолжать горѣніе на воздухѣ. Однако, это удается въ чистомъ кислородѣ. Если нагрѣвать концентрированный растворъ амміака въ стаканчикѣ, пока газъ не станетъ обильно выдѣляться, и пропускать кислородъ на поверхность жидкости, то смѣсь газовъ можетъ быть зажжена. Около трубки, приводящей кислородъ, образуется зеленоватое пламя, которое горитъ со взрывами. Амміакъ сгораетъ не до азота, но до азотистой и азотной кислоты, которыя, соединяясь съ избыткомъ амміака, даютъ соотвѣтствующія соли.

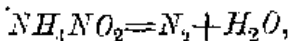
Далѣе, нагрѣтая платина каталитически способствуетъ горѣнію амміака. Если въ смѣсь кислорода (также воздуха) и амміака, повѣсить нагрѣтую платиновую спираль, то она раскаляется и образуется обильно азотно-и азотистокислаго аммонія.

Изъ амміачныхъ солей особенное значеніе имѣютъ соли азотной и азотистой кислотъ. Первая образуетъ крупныя кристаллы, очень легко растворяющіеся въ водѣ и при этомъ производящіе значительное охлажденіе; на раскаленномъ углѣ они даютъ вспышку и при осторожномъ нагрѣванн цѣлкомъ распадаются на воду и закисъ азота:



Это самый удобный и наиболее употребительный способъ приготовленія закиси азота (стр. 321).

Аналогично, только значительно легче, распадается азотистокислый аммоній



слѣдовательно, образуются вода и азотъ. Процессъ совершается очень легко: онъ бурно происходитъ уже ниже температуры кипѣнія воды.

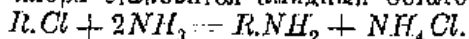
Для этой цѣли не требуется предварительно готовить азотистокислый аммоній, но достаточно смѣшивать іоны NH_4^+ и NO_2^- , т.-е. нагревать въ водномъ растворѣ какой-нибудь растворимый нитритъ (например, продажный азотистокислый натрій) съ какой-нибудь амміачной солью (например, сѣрноокислый аммоній), чтобы имѣть постоянный токъ азота.

Утверждали, что возможна и обратная реакція, т.-е. соединеніе свободного азота съ водой въ азотистокислый аммоній, именно при испариваніи воды на воздухѣ. Хотя вообще можно согласиться, что каждый химическій процессъ, совершающійся въ опредѣленномъ направленіи, происходитъ также и въ противоположномъ; но все дѣло только въ томъ, сколько образуется. Хотя точныхъ измѣреній еще не имѣется, однако, можно сказать, что образованіе азотистокислаго аммонія изъ азота и воды будетъ происходить, весьма вѣроятно, лишь въ крайне маломъ размѣрѣ, такъ что весьма сомнительно, можно ли вообще обнаружить получаемыя количества, а также доказать, получился ли, хотя бы и найденный, азотистокислый аммоній такимъ путемъ.

Амидосоединенія. Если калий нагревать въ токѣ газообразнаго амміака, то онъ превращается въ бѣлую массу, въ сплавленномъ видѣ имѣющую синеватый цвѣтъ; при этомъ выдѣляется водородъ. Эта масса имѣетъ состав KNH_2 и происходитъ по реакціи $2K + 2NH_3 = 2KNH_2 + H_2$.

Подобно тому, какъ въ хлористомъ водородѣ HCl и въ водѣ H_2O одинъ соединительный вѣсь водорода можетъ замѣщаться калиемъ (или какимъ-либо другимъ металломъ), то же возможно и въ амміакѣ. Впрочемъ, это замѣщеніе постепенно становится труднѣе; въ то время, какъ большинство металловъ можетъ вытѣснять водородъ изъ соляной кислоты, изъ воды—способны лишь немногіе, а относительно амміака этой способностью обладаютъ только щелочные металлы. Получающееся соединеніе непрочное; при болѣе сильномъ нагреваніи оно разлагается и въ присутствіи воды превращается въ гидратъ окиси калия и амміакъ, подобно тому, какъ гидраты окисей металловъ въ соприкосновеніи съ соляной кислотой превращаются въ хлористые металлы и воду.

Остатокъ NH_2 , получающійся изъ амміака черезъ потерю одного соединительнаго вѣса водорода, имѣетъ во многихъ соединеніяхъ значеніе, сходное съ простымъ остаткомъ, т.-е. гидроксилкомъ. Онъ носитъ названіе *амида*, такъ что соединеніе KNH_2 называется амидомъ калия, и встрѣчается во многихъ сложныхъ веществахъ. Такъ, какъ онъ получился изъ амміака черезъ потерю одного водорода, то NH_2 является однозначнымъ и можетъ становиться на мѣсто водорода, хлора или гидроксила. Легче всего амидосоединенія получаютъ изъ (непрочныхъ) хлористыхъ соединеній при дѣйствіи амміака. Тогда хлоръ выдѣляется вмѣстѣ съ водородомъ въ видѣ хлористаго водорода, который большей частью сейчасъ же соединяется даѣе съ амміакомъ въ хлористый аммоній, а на мѣсто хлора становится амидный остатокъ:



Другой путь полученія амидосоединеній состоитъ въ дѣйствіи амміака на гидроксильныя соединенія: $R.OH + NH_3 = R.NH_2 + H_2O$.

Реакція проходить большей частью лишь при повышенной температуре.

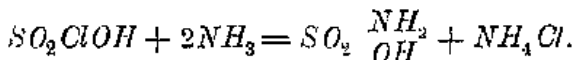
Таким образом получают, например, действием аммиака на хлористый сульфуриль *сульфурильамидъ*, называемый обыкновенно просто *сульфамидомъ*: $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. Чтобы температура не поднималась слишком высоко, хлористый сульфуриль растворяютъ въ подходящемъ растворителѣ и медленно пропускаютъ аммиакъ.

Сульфамидъ представляетъ безвѣтное кристаллическое соединеніе, легко растворяющееся въ водѣ и уже не обнаруживающее никакихъ свойствъ сѣрной кислоты. Растворъ замѣтно не проводитъ также электрическаго тока, потому что это вещество — не соль.

При сохраненіи воднаго раствора проводимости медленно возрастаетъ — признакъ того, что образуется соль. Это происходитъ вълѣдствіе поглощенія воды: $SO_2(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4$, т.-е. образуется сѣрнокислый аммоній.

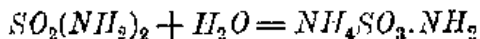
Эта реакція имѣетъ общее значеніе: при дѣйствіи воды амидныя соединенія переходятъ въ гидроксильныя соединенія плюс аммиакъ. Это представляетъ случай обращенія вышеуказанной реакціи образованія амидосоединеній; обращеніе совершается на основаніи закона дѣйствія массы. Разъ отсутствуетъ вода, изъ гидроксильнаго соединенія и аммиака можетъ образоваться амидъ; если, наоборотъ, вода имѣется въ избыткѣ, тогда она переводитъ амидосоединеніе въ гидроксильное.

Можно спросить, нѣтъ ли промежуточной стадіи между сульфамидомъ и сѣрнокислымъ аммоніемъ, какъ хлорсульфоновая кислота является промежуточной стадіей между хлористымъ сульфуриломъ и сѣрной кислотой? Дѣйствительно, такая стадія есть. Изъ хлорсульфоновой кислоты и аммиака образуется *сульфаминовая кислота*:



Соотвѣтственно одному еще имѣющемуся кислотному водороду, сульфаминовая или амидосѣрная кислота является одноосновной кислотой. Это безвѣтное, хорошо кристаллизующееся вещество, легко растворяющееся въ водѣ съ кислой реакціей; между тѣмъ растворъ представляетъ болѣе слабую кислоту, тѣмъ сѣрная. Это общее явленіе: вступленіе амиднаго остатка ослабляетъ кислотныя свойства.

Сульфаминовая кислота получается въ видѣ аммиачной соли при постепенномъ дѣйствіи воды на растворъ сульфамида:

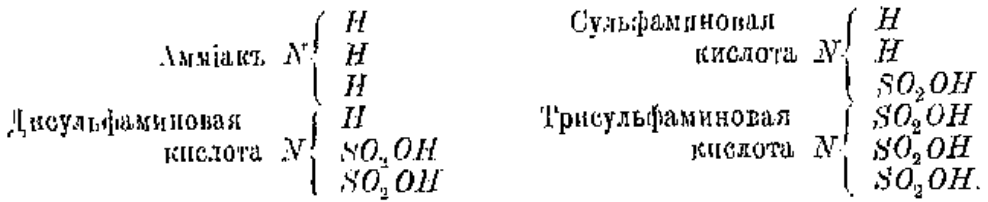


Этой реакціей сульфаминовая кислота характеризуется еще темъ, какъ промежуточная стадія между сульфамидомъ и сѣрной кислотой.

Сульфаминовая кислота получается еще путемъ нѣлаго ряда другихъ реакцій, которыя отчасти придется упомянуть поздиѣ.

Сульфаминовую кислоту можно разсматривать также, какъ производное *аммиака*, которое образовалось такимъ образомъ, что одинъ водородъ аммиака съ гидроксильномъ сѣрной кислоты выдѣлился въ видѣ

воды, тогда какъ два остатка NH_2 и HNO_2 соединились между собой. Можно задать вопросъ, не можетъ ли та же самая реакція происходить у амміака нѣсколько разъ, такъ чтобы два и три водорода его именялись такой же обмѣнъ? Дѣйствительно, извѣстны слѣдующія вещества:



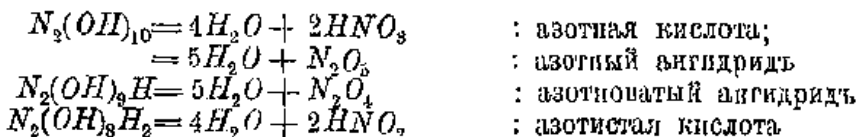
Вдаваться подробнѣе въ описаніе полученія и свойствъ этихъ веществъ здѣсь не приходится; упоминаются они скорѣе только для того, чтобы показать, какъ путемъ заключенія по аналогіи, т.-е. предполагая на основаніи одной опредѣленной реакціи возможность подобныхъ реакцій, можно имѣть опорный пунктъ для отысканія новыхъ веществъ. Такія заключенія, правда, не всегда, приводятъ къ положительному результату, потому что могутъ встрѣтиться обстоятельства, которыя обнаруживаютъ невѣрность или невыполнимость данной аналогіи. Впрочемъ, методъ оказался пригоднымъ въ столь многихъ случаяхъ, что онъ представляетъ одно изъ важнѣйшихъ вспомогательныхъ средствъ для прогресса науки на пути изученія новыхъ соединений.

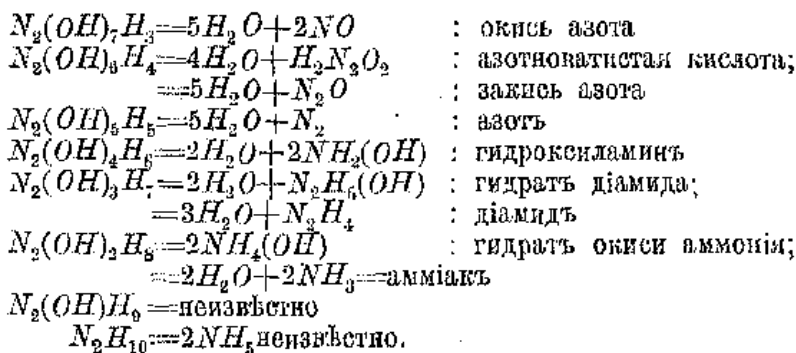
Названными веществами не исчерпывается списокъ азотистыхъ производныхъ сѣрной кислоты; однако, отъ изложенія дальнѣйшихъ подробностей здѣсь приходится отказаться.

* Подобно сѣрной кислотѣ, еще много другихъ гидроксильныхъ соединений могутъ образовывать амиды и подобныя соединенія. Такъ, напримеръ, есть амидъ азотной кислоты, NO_2NH_2 , кристаллическая бѣлая масса, которая при 70° быстро разлагается на воду и закись азота. Благодаря способности разлагаться, его не удастся получить нагреваніемъ азотнокислаго аммонія, между тѣмъ какъ въ иныхъ случаяхъ нагреваніе амміачныхъ солей является довольно общимъ приемомъ для полученія амидокислотъ.

* Другія кислородоводородныя соединенія азота. Кромѣ до сихъ поръ описанныхъ соединеній азота, существуетъ еще рядъ другихъ, содержащихъ одновременно водородъ и кислородъ. Совокупность этихъ веществъ можно видѣть на слѣдующей схемѣ.

Высшую степень окисленія азота, именно азотную кислоту, можно разсматривать формально, прибавляя $2H_2O$, какъ соединеніе азота съ 5 гидроксильными группами $HNO_3 + 2H_2O = N(OH)_5$. Удвоивая формулу, чтобы получить также выраженіе для соединенія азота съ $2N$, и постепенно замѣщая гидроксильныя группы водородомъ, получаемъ слѣдующій рядъ:





Такимъ образомъ, амміакъ является послѣднимъ извѣстнымъ членомъ редуцированнаго ряда азотной кислоты, и между нимъ и азотомъ, лежащимъ посрединѣ, оказываются двѣ стадіи, которыя извѣстны и носятъ названія гидроксиламинъ и діамидъ (или гидразинъ).

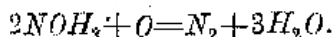
Гидроксиламинъ, NH_2OH , образуется восстановленіемъ азотной кислоты или другихъ кислородныхъ соединеній азота при разнообразныхъ условіяхъ. Онъ готовится большей частью въ видѣ своей солинокислой соли, изъ которой можно получить соединеніе въ чистомъ видѣ путемъ разложенія съ основаніемъ въ отсутствіи воды и перегонкой въ разрѣженномъ пространствѣ. Гидроксиламинъ представляетъ кристаллическое вещество, которое плавится при 33° и очень легко разлагается; при высокой температурѣ онъ распадается со взрывомъ, при елабомъ повышеніи температуры — съ бурнымъ выдѣленіемъ газовъ.

Въ водѣ гидроксиламинъ растворяется, давая жидкость съ щелочной реакціей. Легче получаются водные растворы, если соли гидроксиламина разлагать подходящими основаніями, напимѣръ, сѣрнокислую соль — бѣлымъ баритомъ (стр. 284). При перегонкѣ воднаго раствора часть гидроксиламина можетъ переходить съ парами воды.

Въ растворѣ, какъ можно заключить по щелочной реакціи, находится основаніе, отщепляющее гидроксилъ-ионъ. Такъ какъ соли гидроксиламина все составлены по формулѣ $NOH_2.A$, гдѣ A однозначный аніонъ, то основаніе въ водномъ растворѣ имѣетъ составъ $NOH_2.OH$, такъ какъ NOH_2^+ есть катионъ солей гидроксиламина.

Это основаніе оказывается крайне слабымъ, диссоціированнымъ еще менше, чѣмъ амміакъ. Вслѣдствіе его значительной способности разлагаться, электропроводность въ точности еще не измѣрена.

По отношенію къ окислительнымъ средствамъ гидроксиламинъ какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ видѣ солей весьма неустойчивъ, причеиъ легко переходить въ азотъ и воду:



Кислородъ, содержащійся въ свободномъ гидроксиламинѣ и его соляхъ, принимаютъ связаннымъ съ водородомъ въ видѣ гидроксила, а потому веществу придаютъ формулу $NH_2(OH)$; отъ такой формулы получилось и названіе гидроксиламина. Основаніе, находящееся въ вод-

номъ растворѣ, должно было бы имѣть формулу $NH_2(OH)_2$, и такъ какъ въ немъ два гидроксиль, то оно должно быть двузначнымъ и могло бы давать соли по типу $NH_2 \cdot A_2$, гдѣ A однозначный анионъ. Такія соли неизвѣстны и, слѣдовательно, въ этомъ направленіи указанное допущеніе непосредственно не обосновано. Но такъ какъ гидроксилламинъ является слабымъ основаніемъ, то это обстоятельство объясняетъ, почему возможность образованія двухкислотныхъ солей въ очень сильной степени отстѣпаетъ на задній планъ. Однако, въ числѣ кислородныхъ кислотъ извѣстны гидроксилламинныя соединенія, у которыхъ совершенно неизмѣтны основныя свойства. Такимъ образомъ, отсутствіе двузначныхъ солей не является аргументомъ противъ допущенія, что въ гидроксилламинѣ кислородъ образуетъ гидроксилную группу, и такъ какъ другіе факты (относящіеся къ органической химіи) говорятъ въ пользу такого допущенія, то можно будетъ его придерживаться.

Гидразинъ. Опять-таки возстановленіемъ высшихъ кислородныхъ соединеній при извѣстныхъ условіяхъ, съ научной стороны пока не опредѣленныхъ, получается дальнѣйшій продуктъ возстановленія азота основнаго характера, основныя свойства котораго занимаютъ среднее мѣсто между гидроксилламиномъ и амміакомъ. Онъ имѣетъ составъ N_2H_4 и можетъ быть полученъ изъ соответствующихъ солей разложеніемъ основаніями съ отилтіемъ воды.

Вещество получило названіе гидразина; называютъ его такъ же діамидомъ, потому что атомная группа NH_2 издавна называлась амидной. Гидразинъ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 114° и застывающую при 1° . Съ водой онъ соединяется, давая гидратъ N_2H_6O , улетучивающійся безъ разложенія, въ дальнѣйшемъ количествѣ воды онъ растворяется, давая жидкость съ щелочной реакціей, откуда нейтрализаціей кислотами могутъ получаться соли гидразина.

Извѣстны два ряда такихъ солей, однокислотныя и двухкислотныя. Первыя имѣютъ составъ $N_2H_5 \cdot A$, послѣднія— $N_2H_6 \cdot A_2$. Соответствующіе гидраты имѣютъ формулы $N_2H_5(OH)$ и $N_2H_6(OH)_2$.

Между тѣмъ соли второго ряда весьма непрочны и легко распадаются на соли перваго ряда и свободную кислоту. Въ водномъ растворѣ такой же распадъ совершается сплошн. Поэтому и водный растворъ свободнаго основанія состоитъ, въ сущности, изъ $N_2H_5(OH)$ и ионовъ этого однокислотнаго основанія, именно $N_2H_5^+$ и OH^- . Ионы $N_2H_6^{++}$ и $2OH^-$, получающіеся изъ предыдущихъ путемъ присоединенія воды, находятся въ очень маломъ количествѣ.

Растворы гидразина дѣйствуютъ, какъ энергичныя возстановители, и въ этомъ отношеніи превосходятъ растворы гидроксилламина.

Азотистоводородная кислота. Какъ послѣднее соединеніе этого ряда, слѣдуетъ упомянуть кислоту N_3H . Въ общемъ обзорѣ (стр. 334) она не нашла себѣ мѣста, такъ какъ содержитъ три соединительныхъ вѣтви азота, тогда какъ тамъ рядъ распространялся только на два азота.

Азотистоводородная кислота впервые была получена разложеніемъ очень сложныхъ органическихъ соединеній; лишь позднѣе научились готовить ее изъ болѣе простыхъ веществъ. Одинъ изъ простѣйшихъ способовъ представляетъ полученіе ея изъ гидразина и азотистой кислоты

въ водномъ растворѣ. Происходитъ реакція $N_2H_4 + HNO_2 = N_2H_5 + + 2H_2O$. Затѣмъ натровая соль азотистоводородной кислоты, NaN_3 , получается при пропусканіи закиси азота черезъ амидъ натрія (стр. 332) при нагреваніи. Реакція: $NH_2Na + N_2O = NaN_3 + H_2O$. Изъ натровой соли можно выдѣлить кислоту перегонкой поднаго раствора съ прибавленіемъ сѣрной кислоты.

Изъ воднаго раствора, такъ или иначе полученнаго, при дистилляціи переходитъ сперва кислота, и такимъ образомъ, кривѣзья, въ концентрированную, водоотнимающую среду, удается перевести ее въ чистое состояніе. Въ такомъ видѣ азотистоводородная кислота представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ сильнымъ и весьма неприятнымъ запахомъ, кипящую уже при 37^0 и очень легко взрывающуюся съ страшной силой. Тѣмъ же самымъ свойствомъ обладаютъ многія изъ ея солей въ твердомъ состояніи. Напротивъ, въ растворѣ кислота оказывается довольно прочной.

Кислотныя свойства у этого соединенія выражены слабо, хотя не очень сильно; однопроцентный водный растворъ диссоциируетъ на іоны приблизительно до 0,008. Благодаря незначительной диссоціаціи, она можетъ быть выдѣлена также изъ своихъ водныхъ растворовъ путемъ перегонки. Іонами кислоты является водородъ и группа N_3^- ; поэтому соли этой кислоты иногда называются также азотистыми металлами.

Органическій азотъ. Было уже указано, что азотъ образуетъ существенную составную часть всѣхъ живыхъ существъ и, главнымъ образомъ, встрѣчается въ тѣхъ веществахъ, превращенія которыхъ особенно тѣсно связаны съ жизнедеятельностью. Поэтому очень важно дать себѣ отчетъ относительно круговорота этого элемента въ организмахъ.

Такъ какъ свободный азотъ оказывается индифферентнымъ элементомъ и мы не знаемъ вещества, которое при обыкновенной температурѣ можетъ вступать съ нимъ въ химическое взаимодействие, то долгое время думали, что всѣ живыя существа должны обходиться тѣмъ количествомъ связаннаго азота, которое у нихъ имѣется въ распоряженіи на данной поверхности. Въ самомъ дѣлѣ, дѣйствіе удобрения изъ животныхъ отбросовъ въ большей части основывается на томъ, что они заключаютъ въ себѣ связанный азотъ, который поглощается растеніями и затѣмъ опять можетъ переходить въ животный организмъ.

Но, кромѣ этого азота, изъ дождевой водѣ постоянно встрѣчаются небольшія количества амміака, который отчасти можетъ брать начало изъ органическаго азота, выдѣливагося въ газообразномъ видѣ и поглощеннаго изъ воздуха дождевой водой. Но амміакъ дождевой воды встрѣчается очень часто въ формѣ амміачнаго нитрата, и потребная для этого азотная кислота обязана своимъ происхожденіемъ, вѣроятно, электрическимъ разрядамъ въ воздухѣ, подъ вліяніемъ которыхъ свободный азотъ связывается съ кислородомъ. Здѣсь имѣется, по крайней мѣрѣ, источникъ связаннаго азота, благодаря которому его запасъ можетъ возрастать.

Затѣмъ въ недавнее время было открыто, что нѣкоторые низшіе организмы вырабатываютъ вещества, которыя могутъ соединяться съ свободнымъ азотомъ и переводить его въ связанное состояніе. Эти организмы существуютъ отчасти сами по себѣ, но по большей части въ

сожительствѣ (симбіозѣ) съ высшими растеніями (лупинѣ, клеверѣ, фасоль, горохѣ), на корняхъ которыхъ они поселяются. Благодаря этимъ растеніямъ, увеличивается въ слоеъ очередь количество связаннаго азота. Слѣдовательно, не предвидится близкой опасности обѣдненія земной поверхности въ связанномъ азотѣ.

ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ.

Фосфоръ.

Общая свѣдѣнія. Въ прежнее время фосфоромъ называли всѣ вещества, способныя свѣтиться при обыкновенной температурѣ. Остаткомъ такого названія является принятый въ физикѣ терминъ фосфоресценція, которымъ обозначаютъ свойство нѣкоторыхъ тѣлъ испускать свѣтъ послѣ предварительной инеолацин. Въ настоящее время названіе фосфоръ удержалось за однимъ элементомъ, который также обнаруживаетъ свойство испускать холодный свѣтъ, хотя и по другой причинѣ.

Фосфоръ былъ открытъ около 1670 года алхимикомъ Брандтомъ при перегонкѣ сухого остатка человеческой мочи. Брандтъ сохранилъ тайну свой способъ; однако, вскорѣ его открыли Кункель въ Германіи и Вайль, въ Англіи. Послѣ того Ганъ и Шееле нашли, что кости позвоночныхъ животныхъ представляютъ гораздо болѣе богатый источникъ фосфора; изъ костей же фосфоръ готовится еще и теперь.

Полученіе фосфора основывается на томъ, что находящаяся въ костяхъ кислородная соединенія фосфора (фосфорная кислота) восстанавливается углемъ, причемъ уголь соединяется съ кислородомъ, а фосфоръ освобождается и перегоняется. Здѣсь мы не можемъ подробно излагать эту реакцію. Это будетъ сдѣлано поздне.

Въ природѣ фосфоръ встрѣчается исключительно въ формѣ солей фосфорной кислоты. Эти соединенія весьма широко распространены, хотя нигдѣ не бывають въ очень большомъ количествѣ. Они имѣють важное значеніе для органической жизни, такъ какъ „протоплазма“ кѣлокъ (вещество, съ которымъ собственно связана жизнедѣятельность) всегда содержитъ малыя количества фосфора. Особенно вещества нервовъ и мозга сравнительно богаты фосфоромъ въ формѣ производныхъ фосфорной кислоты.

Фосфорная кислота необходима также для растеній. Такъ какъ почва обыкновенно небогата этимъ веществомъ, то въ цѣляхъ интенсивной культуры вносятъ въ почву искусственныя удобрения, содержащія фосфоръ, а потому играющія весьма важную роль въ сельскомъ хозяйствѣ.

Аллотропія фосфора. Элементъ фосфоръ является изъ двухъ весьма различныхъ формахъ, которыя по своимъ свойствамъ настолько отличаются между собой, что на первый взглядъ ихъ можно было бы принять за совершенно различныя вещества. Ранѣе известная форма фосфора получается при быстромъ охлажденіи его паровъ. Тогда они сгущаются въ воскообразную массу, въ чистомъ видѣ почти безвѣстную, которая плавится при 41° , кипитъ при 287° , легко растворяется въ различныхъ растворителяхъ и на воздухѣ свѣтится, образуя дымъ.

Этот желтый фосфор легко может быть получен в красивых, блестящих, подобно алмазу, кристаллах правильной системы при медленном испарении (в отсутствие воздуха) растворов фосфора например, в сжиженном углероде. Кристаллы получают также медленно возгоняя фосфор в безвоздушной трубке при незначительном повышении температуры.

Образование дыма и сжигание желтого фосфора на воздухе обусловливается соединением его с кислородом воздуха и превращением в различные продукты окисления, которые придется описывать позднее. Поэтому количество лежащего на воздухе фосфора постепенно уменьшается и, в конце концов, он сполна расплывается в кислую жидкость, т. е. раствор продуктов окисления в воде, поглощенной из воздуха.

Уже при очень слабом нагревании на воздухе фосфор воспламеняется и горит ярким блестящим пламенем. Явление, при этом происходящее, было уже описано (стр. 16).

Совершенно иначе относится другая форма, именно *красный фосфор*. Он получается из желтого при нагревании его без доступа воздуха на 250° до 300° . Тогда из безцветного жидкого фосфора выделяются красивые корочки и мало-по-малу почти все количество превращается в красную твердую массу. Если освободить ее с помощью какого-нибудь растворителя от изменяющихся обыкновенно следов желтого фосфора, то получается темно-красный порошок, не изменяющийся на воздухе и заметно не растворяющийся в растворителях желтого фосфора; красный фосфор не свитится и выдерживает довольно значительные повышения температуры, не воспламеняясь, а также не ядовит, что в высокой степени свойственно желтому фосфору.

Что оба вещества, столь различные по своим отношениям, представляют собой элементарный фосфор, это вытекает, с одной стороны, из того, что одно может быть превращено без остатка в другое, с другой — из того, что при одних и тех же реакциях как из одного, так и из другого получаются одни и те же продукты превращения в одинаковых количествах.

Красный фосфор иногда неправильно называется аморфным; чешуйки, из которых состоит красный фосфор, при микроскопическом исследовании, особенно в поляризованном свете, оказываются кристаллическими. При превращении желтого фосфора в красный выделяется количество теплоты в $114J$ ($27K$).

Взаимное превращение двух форм фосфора. Сейчас было указано, что красный фосфор получается нагреванием из белого. Скорость этого превращения в значительной степени зависит от температуры; при 300° она незначительна, но при 350° настолько велика, что легко происходит взрыв. Дело в том, что так как при превращении развивается значительное количество тепла, то фосфор самопроизвольно нагревается и, благодаря этому, скорость превращения настолько возрастает, что часть фосфора на счет выделяемой теплоты может переходить в пар.

Каталитически действующими веществами эта скорость может

быть сильно увеличена, такъ что превращеніе уже при низкой температурѣ можетъ происходить въ замѣтныхъ размѣрахъ. Такимъ катализаторскимъ ускорителемъ, дѣйствующимъ уже въ очень малыхъ количествахъ, оказался іодъ.

То же самое ускоряющее дѣйствіе производитъ свѣтъ. Палочки желтаго фосфора, сохранявшіяся долгое время въ стеклянномъ сосудѣ, покрываются на поверхности краснымъ налетомъ, который, въ сущности, состоитъ изъ краснаго фосфора. При этомъ можно ясно видѣть, что нарушныя, болѣе освѣщенные части обыкновенно окрашиваются сильнее.

Между тѣмъ мы знаемъ какъ много различныхъ условий, при которыхъ желтый фосфоръ переходитъ въ красный, для обратнаго превращенія имѣется только одинъ способъ. Онъ состоитъ въ томъ, что красный фосфоръ превращаютъ въ паръ и пары быстро охлаждають. Въ такомъ случаѣ они всегда сгущаются въ желтый жидкій или твердый фосфоръ.

Если разобрать эти факты съ точки зрѣнія отношеній, съ которыми мы познакомились при полиморфныхъ веществахъ, напримѣръ, у свѣры (стр. 248), то желтый фосфоръ слѣдуетъ признать за неустойчивую форму относительно краснаго. Въ пользу этого говорятъ различныя самопроизвольныя превращенія желтаго фосфора при повышенной температурѣ, подъ вліяніемъ катализаторовъ и на свѣту (послѣднее не выполнено достоверно). Въ пользу этого затѣмъ говорятъ гораздо болѣе большая растворимость желтаго фосфора.

Образованіе желтаго фосфора изъ паровъ представляеть собой дальнѣйшій случай закона первоначальнаго образованія болѣе неустойчивыхъ формъ (стр. 204).

Полиморфныя вещества могутъ быть двухъ родовъ. Двѣ формы могутъ имѣть или одну точку превращенія и измѣнять свое состояніе устойчивости по обѣ стороны ея, какъ это бываетъ у свѣры (стр. 248), или во всей доступной области до точки плавленія одна форма можетъ быть устойчивой, а другая — неустойчивой, какъ въ случаѣ хлористаго іода (стр. 233). Вещества перваго рода называютъ энантиотропными, вещества втораго рода — монотропными. Каково отношеніе между желтымъ и краснымъ фосфоромъ?

При болѣе высокихъ температурахъ красный фосфоръ во всякомъ случаѣ болѣе устойчивъ, потому что самопроизвольно образуется изъ желтаго; то же самое оказывается и при обыкновенной температурѣ, такъ какъ въ пользу этого говоритъ большая растворимость желтой формы. Слѣдовательно, фосфоръ нужно признать монотропнымъ, и красный фосфоръ при всѣхъ условіяхъ оказывается болѣе устойчивой формой, чѣмъ желтый. То же самое приложимо и къ жидкому фосфору, такъ какъ превращеніе въ красный при повышенной температурѣ совершается, какъ мы видѣли, изъ жидкаго состоянія, потому что желтый фосфоръ плавится уже при 44°.

Противъ этого представленія можно было бы сдѣлать такое возраженіе, что при низкой температурѣ желтый фосфоръ сохраняется очень долго въ соприкосновеніи съ краснымъ и все-таки превращенія не происходитъ. Между тѣмъ это доказываетъ только, что скорость пре-

вращенія при комнатной температурѣ очень мала, и это не только предположеніе для формальнаго объясненія паллиныхъ отношеній, но является правиломъ, если представить собѣ слѣдующіе факты.

Какъ уже неоднократно указывалось, скорость химическихъ реакцій возрастаетъ съ повышеніемъ температуры такимъ образомъ, что повышение на 10° — 15° увеличиваетъ скорость вдвое и обратно. Теперь, при 250° превращеніе длится нѣсколько часовъ; допустимъ, что оно продолжается одинъ часъ; кромѣ того, допустимъ также, что удвоеніе скорости наступаетъ лишь при повышеніи температуры на каждые 15° . Тогда при 10° реакція длится уже 2^{16} часовъ или около восьми лѣтъ. Если, напротивъ, допустимъ, что скорость удваивается уже черезъ 10° , то для времени превращенія при 20° получается 1000 лѣтъ. Этотъ примѣрный расчетъ показываетъ, что допущеніе очень малой скорости превращенія при комнатной температурѣ нисколько не противорѣчитъ фактамъ.

Окисленіе фосфора на воздухѣ. Съ медленнымъ горѣніемъ фосфора на воздухѣ связанъ не только историческій интересъ, такъ какъ оно, благодаря своеобразному свѣченію, привело къ открытію этого элемента, но еще и въ настоящее время относительно этого давно извѣстнаго явленія имѣются научные вопросы, на которые пока нельзя отвѣтить удовлетворительно.

На воздухѣ фосфоръ свѣтится при обыкновенной температурѣ, одновременно окисляясь. Чѣмъ выше температура, тѣмъ энергичнѣе это медленное горѣніе, и около 45° оно переходитъ въ быстрое.

При уменьшеніи содержанія кислорода, когда, скажемъ, фосфоръ окисляется въ ограниченномъ объемѣ воздуха, свѣченіе продолжается до тѣхъ поръ, пока не израсходуются послѣдніе обнаруживаемые слѣды кислорода. Достаточно уже чрезвычайно малыхъ количествъ кислорода, чтобы вызвать свѣченіе фосфора, и стоитъ большого труда доказать, что во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда наблюдалось свѣченіе, дѣйствительно присутствовалъ и кислородъ.

* Съ другой стороны, достаточно весьма малыхъ количествъ фосфора для того, чтобы вызвать свѣченіе въ воздухѣ. Поэтому явленіемъ пользуются для открытія незначительныхъ количествъ фосфора, напримеръ, въ случаяхъ отравленія. Для этой цѣли изслѣдуемую массу помещаютъ съ водою въ колбу *K*. (рис. 94) и нагреваютъ до кипѣнія. Пары пропускаютъ черезъ двухколѣчатую трубку въ холодильникъ *R*. Если при этомъ былъ фосфоръ, то въ темнотѣ на томъ мѣстѣ *a*, гдѣ сгущается водяной паръ (а также пары фосфора), получается свѣтящееся кольцо.

Можно было бы думать, что особенно энергичное свѣченіе фосфора должно происходить въ чистомъ кислородѣ. Однако, это не такъ: въ чистомъ кислородѣ при атмосферномъ давленіи фосфоръ совсѣмъ не свѣтится. Если же уменьшать давленіе, то свѣченіе начинается при опредѣленномъ давленіи, которое зависитъ отъ температуры, и это давленіе оказывается тѣмъ больше, чѣмъ выше температура. Свѣченіе фосфора въ обыкновенномъ воздухѣ обуславливается только тѣмъ, что парціальное давленіе кислорода въ воздухѣ лежитъ ниже этого опре-

дѣйствіа давленія; при -7° , когда давленіе, при которомъ происходитъ свѣченіе въ чистомъ кислородѣ, соответствуетъ $\frac{1}{5}$ атм., лежитъ также предѣлъ для свѣченія фосфора на воздухѣ.

Азотъ воздуха дѣйствуетъ, въ сущности, какъ разжижающее средство, и не оказываетъ никакого собственно вліянія на явленіе. Иначе дѣйствуютъ многіе другіе газы, особенно пары органическихъ веществъ, каковы скипидаръ или алкоголь; они препятствуютъ свѣченію, хотя бы присутствовали въ очень незначительномъ количествѣ. Причиной этого является сильное замедленіе скорости реакціи между фосфоромъ и кислородомъ, слѣдовательно, явленіе относится къ числу каталитическихъ. Для вышеописаннаго способа открытія фосфора сл. помощью

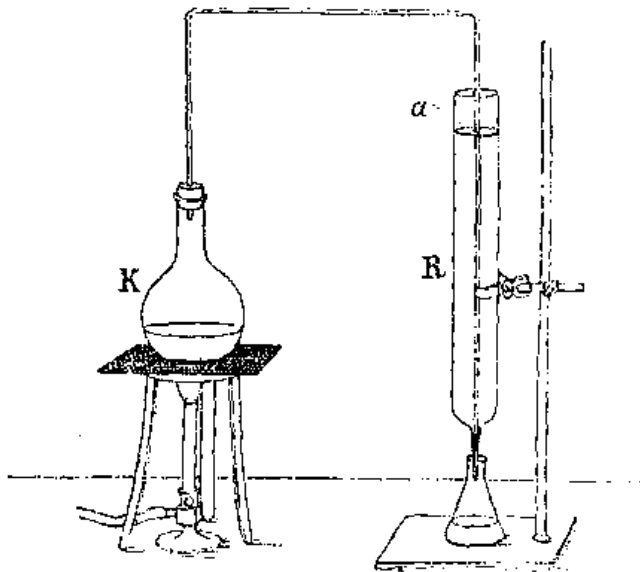


Рис. 24

свѣченія анализе этого отношенія важно, такъ какъ оно можетъ давать впечатлѣніе, какъ будто фосфора нѣтъ, хотя бы на самомъ дѣлѣ онъ и былъ.

При медленномъ горѣніи фосфора на воздухѣ образуется озонъ (стр. 78), который легко открыть по его запаху; то, что обыкновенно называютъ запахомъ фосфора, есть не что иное, какъ запахъ озона. Самъ по себѣ паръ фосфора пахнетъ чеснокомъ, какъ можно убѣдиться въ этомъ, если съ помощью слѣдовъ какого-нибудь вещества, препятствующаго медленному окисленію, задержать разрушеніе паровъ. Если палочку чистаго фосфора, наполовину погруженную въ воду, заставить окисляться въ большой колбѣ, для чего полезно слегка повысить температуру, тогда воздухъ въ колбѣ быстро наполняется озономъ, и легко показать реакціи этого вещества, особенно побурнѣніе іодистаго калия и обезцвѣчиваніе лакмуса (стр. 79).

Такъ какъ озонъ представляетъ вещество, образующееся изъ кислорода съ поглощеніемъ свободной энергіи, то откуда-нибудь должна доставляться эта энергія. Очевидно, что окисленіе фосфора доставляетъ эту энергію. Но на основаніи высказаннаго (стр. 200) принципа можно вызвать такое дѣйствіе, связывая только дѣя реакціи, а потому нужно заключить, что образованіе озона происходитъ такимъ образомъ, что между количествомъ окисленнаго фосфора и количествомъ образующагося озона существуетъ опредѣленное отношеніе, выражающееся цѣлымъ числомъ. Такъ это и есть на самомъ дѣлѣ; соответствующіе опыты показали, что для окисленія фосфора и образованія озона потребляется одни и тѣ же количества кислорода. Впрочемъ, пока не удалось установить, какой химическій процессъ происходитъ при этомъ.

Пары фосфора. Соединительный вѣсъ фосфора, на основаніи его химическихъ отношеній, равняется 31, а нормальный вѣсъ, на основаніи плотности пара, найдеть равнымъ 124, такъ что этому пару нужно приписать формулу P_4 . Слѣдовательно, въ этомъ отношеніи фосфоръ существеннымъ образомъ отличается отъ азота, съ которымъ онъ имѣетъ много сходства въ соединеніяхъ, и скорее приближается къ сѣрѣ.

При очень высокой температурѣ плотность паровъ фосфора уменьшается; впрочемъ, мы не имѣемъ болѣе точныхъ измѣреній относительно теченія этого процесса, вѣроятно, состоящаго въ превращеніи P_4 въ P_2 .

Согласно описаннымъ на стр. 339 отношеніямъ между желтымъ и краснымъ фосфоромъ, обѣ формы имѣютъ весьма не одинаковую упругость пара, а именно желтый—гораздо ббольшую, чѣмъ красный. Такъ какъ превращеніе одной формы въ другую происходитъ сравнительно медленно, то возможно наблюдать два равновѣсія: одно между желтымъ фосфоромъ и его паромъ, а другое между краснымъ фосфоромъ и его паромъ; черт. 95 даетъ представленіе объ этихъ отношеніяхъ. Выше 400° нельзя наблюдать желтый (т.-е. жидкій) фосфоръ, потому что онъ слишкомъ быстро превращается въ красный.

* Какъ видно на основаніи черт. 95, упругость пара красного фосфора при 350° еще гораздо меньше, чѣмъ у желтаго фосфора при 200° . Поэтому оказывается возможнымъ перегонять фосфоръ изъ болѣе холоднаго мѣста въ болѣе теплое, если на первомъ мѣстѣ имѣется желтый, а на послѣднемъ—красный фосфоръ. Опытъ подтвердилъ эту кажущуюся невозможность. Такое извращеніе обыкновенныхъ отношеній дестилляціи обуславливается тѣмъ, что дестиллятъ представляетъ собой нѣчто иное, чѣмъ дестиллируемая жидкость. Перегонка можетъ происходить только съ уменьшеніемъ свободной энергіи, тогда какъ во всякомъ случаѣ у каждаго опредѣленнаго вещества энергія возрастаетъ съ температурой. Здѣсь же потери свободной энергіи, благодаря переходу въ красную форму, такъ велика, что она болѣе, чѣмъ уравниваетъ повышеніе энергіи, связанное съ небольшимъ поднятіемъ температуры.

Примѣненіе фосфора. Низкая температура, при которой воспламеняется фосфоръ, обуславливаетъ техническое примѣненіе его для изготовленія свичекъ. На концы маленькихъ деревянныхъ палочекъ, которыя дѣлаютъ легко воспламеняющимися, покрывая сплавленной сѣрой и пропитывая парафиномъ или слабо обжигая, намазываютъ массу,

составную из фосфора и вещества, богатого кислородомъ (браунштейнъ, бертолетова соль и т. п.), вмѣстѣ съ цементирующимъ веществомъ (гумми или декотриномъ). Цементирующее вещество закрываетъ фосфоръ и предохраняетъ его отъ окисленія кислородомъ воздуха; прибавленіе вещества, содержащаго кислородъ, такимъ образомъ ускоряетъ горѣніе. Благодаря повышенію температуры, получающемуся при треніи этой массы о шероховатую поверхность, въ одномъ какомъ-нибудь пунктѣ достигается температура воспламененія фосфора; масса воспламеняется и переноситъ горѣніе на дерево черезъ посредство промежуточнаго вещества.

Въ виду долготности желтаго фосфора, которая можетъ вызывать тяжелыя заболевания у рабочихъ, прилагались усилія обойтись безъ

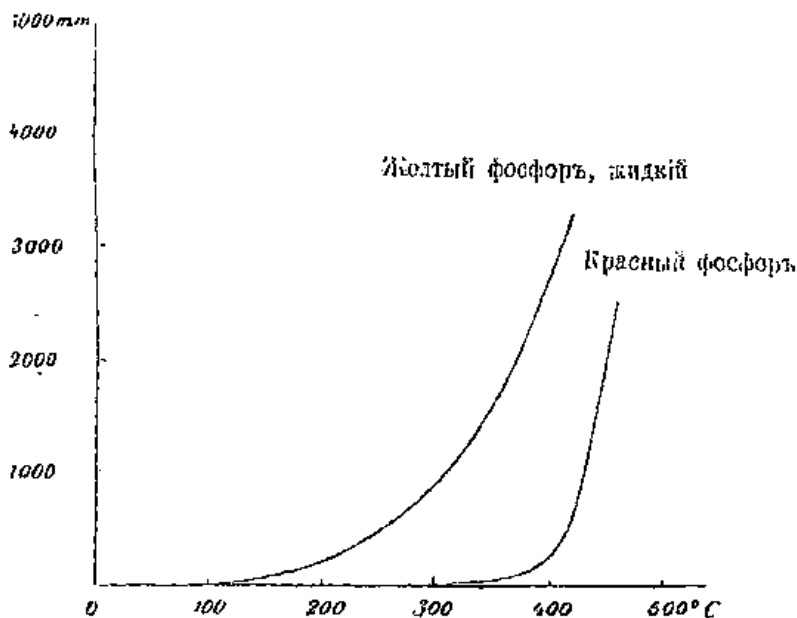


Рис. 95.

него. Такъ-называемыя шведскія спички въ своихъ головкахъ не содержатъ фосфора, но состоятъ изъ смѣси горючихъ и кислородъ содержащихъ веществъ, температура воспламененія которыхъ лежитъ такъ высоко, что треніемъ ея нельзя достичьъ совсѣмъ, или же только съ большимъ трудомъ. Воспламененіе производится тѣмъ, что въ качествѣ поверхности тренія пользуются краснымъ фосфоромъ съ прибавленіемъ нѣкоторыхъ веществъ; отъ тренія одновременно немного этой горючей массы приводится въ соприкосновеніе съ матеріаломъ спичечныхъ головокъ и достигается такое повышение температуры, отъ котораго можетъ наступить воспламененіе.

Водородныя соединенія фосфора. При нагреваніи желтаго фосфора съ растворомъ ѣдкаго натра выдѣляется газъ, обладающій замѣ-

чательнымъ свойствомъ самопроизвольно воспламенятся на воздухѣ. Газъ состоитъ изъ фосфора и водорода; по плотности 34 и составу изъ одного соединительнаго вѣса фосфора на три вѣса водорода ему нужно приписать формулу PH_3 . Происходящая здѣсь реакція вскорѣ будетъ разъяснена.

Если собрать это вещество безъ доступа воздуха, то оно представляется безцвѣтнымъ газомъ, въ воздухѣ лишь мало растворимымъ, имѣющимъ сильное ядовитое дѣйствіе и рѣзкій запахъ гнилой рыбы. Оно легко разлагается; уже при слабомъ нагреваніи, равно какъ при дѣйствіи свѣта, оно распадается на водородъ и фосфоръ, выделяющійся въ формѣ краснаго, если разложение происходитъ на свѣту. Газъ легко разложить также электрической искрой.

* Фосфористый водородъ можно смѣшивать съ чистымъ кислородомъ, причемъ онъ не воспламеняется. Но если уменьшить давленіе, при которомъ находится смѣсь, то при опредѣленномъ маломъ давленіи, которое зависитъ отъ отношенія обоихъ газовъ и отъ температуры, сразу происходитъ взрывъ и фосфористый водородъ сгораетъ. Явленіе вполнѣ напоминаетъ отношеніе самого фосфора, который также можетъ соединяться съ кислородомъ только въ томъ случаѣ, когда давленіе кислорода не переходитъ опредѣленной величины. Вполнѣ, конечно, возможно, что въ обоихъ случаяхъ дѣло идетъ объ одномъ и томъ же явленіи, такъ какъ фосфористый водородъ, вслѣдствіе легкой разлагаемости, всегда будетъ содержать слѣды паровъ фосфора.

Если самовоспламеняющійся газъ сохраняется нѣкоторое время, то онъ теряетъ способность воспламеняться, хотя анализъ газа не позволяетъ при этомъ открыть существеннаго различія. Поэтому первоначально предполагали существованіе двухъ различныхъ видовъ фосфористаго водорода тождественнаго состава, пока не выяснилось, что самовоспламеняемость свойственна не чистому фосфористому водороду PH_3 , но другому фосфористому водороду состава P_2H_4 , который въ незначительныхъ количествахъ получается на ряду съ PH_3 и при отсутствіи котораго обуславливаетъ самовоспламеняемость.

Это можно доказать, пропуская самовоспламеняющійся газъ черезъ охладительную смѣсь. Здѣсь обѣдаетъ трудно летучій самовоспламеняющійся фосфористый водородъ и выходящій газъ терять свое свойство самопроизвольно воспламеняться.

Составъ фосфористаго водорода напоминаетъ составъ амміака и при цѣломъ рядѣ сходствъ между азотомъ и фосфоромъ можно думать, что и у фосфористаго водорода имѣются основныя свойства. Хотя и на самомъ дѣлѣ они есть, но выражены въ крайне слабой степени.

Легче всего фосфористый водородъ соединяется съ галогеноводородными кислотами, прежде всего съ іодистымъ водородомъ. Оба газа при смѣшиваніи непосредственно даютъ кристаллическую массу, которая имѣетъ составъ PH_4I , аналогичный хлористому аммонію NH_4Cl . Между тѣмъ при раствореніи этой бѣлой массы, носитель названіе іодистаго фосфонія (фосфоній = PH_4), выделяется фосфористый водородъ и остается только растворъ іодистаго водорода.

* Для полученія іодистаго фосфонія не надо предварительно от-

дѣльно готовить оба газа, но его можно получить сразу при дѣйствіи фосфора и воды на іодт. Для этой цѣли желтый фосфоръ (4 части) и іодъ (10 частей) смѣшиваются въ ретортѣ и осторожно нагреваются съ водой (3 части). Пронеходитъ двойная реакція, причемъ одна часть фосфора отнимаетъ кислородъ у воды, такъ что водородъ можетъ соединиться съ іодомъ, давая іодистый водородъ. Съ другой стороны, освободившійся такимъ образомъ водородъ идетъ на образованіе фосфористаго водорода. Въ совокупности реакція можетъ быть выражена въ уравненіи $5J + 9P + 12H_2O = 4HPO_3 + 5PH_3J$.

Фосфористый водородъ, воспламеняющійся самъ собой на воздухѣ, имѣетъ составъ P_2H_4 и представляетъ собой безцвѣтную жидкость, кипящую при 57° . Она нестойка и на свѣту, такъ же, какъ и въ соприкосновеніи съ различными каталитически дѣйствующими веществами, выделяетъ желтаго цвѣта твердое вещество P_4H_6 (твердый фосфористый водородъ), образуя при этомъ газообразный фосфористый водородъ.

Галоидныя соединенія фосфора. Фосфоръ соединяется со цѣми галоидами въ нѣсколькихъ отношеніяхъ, такъ что здѣсь имѣется большое разнообразіе соединеній. Большею частью они въ значительной степени отличаются способностью къ реакціямъ, т.-е. подвергаются преобразеніямъ съ другими веществами и употребляются, какъ важныя реактивы, для многихъ методовъ приготовленія.

Если помѣстить фосфоръ въ реторту, изъ которой предварительно вытѣсненъ воздухъ углекислотою, чтобы предупредить самовоспламененіе фосфора, и пропускать черезъ нее сухой хлоръ, то онъ прямо соединяется съ хлоромъ. Развивающійся при этомъ теплоты оказывается достаточно для улетучиванія большей части полученнаго соединенія и поэтому въ приемникѣ оно осаждается въ видѣ безцвѣтной жидкости.

Въ такомъ видѣ протекаетъ процессъ, когда имѣется достаточно фосфора; напротивъ, при избыткѣ хлора образуется другое вещество, о которомъ рѣчь будетъ поздыѣе.

Путемъ перегонки съ прибавленіемъ небольшого количества фосфора (чтобы связать возможный избытокъ хлора) вещество получается въ чистомъ видѣ и представляетъ собой безцвѣтную жидкость, кипящую при 76° и имѣющую плотность 1,6. Нормальный г.-в. пара равенъ 138. По этимъ даннымъ и по результатамъ анализа ей принадлежитъ формула PCl_3 ; она называется треххлористымъ фосфоромъ.

Треххлористый фосфоръ легко реагируетъ съ водой и другими веществами, содержащими водородъ и кислородъ. Процессъ протекаетъ при этомъ такимъ образомъ, что хлоръ сполна или отчасти соединяется съ водородомъ въ хлористый водородъ, тогда какъ кислородъ связывается съ фосфоромъ и образуетъ съ нимъ кислоту (фосфористую кислоту).

Въ такомъ смыслѣ треххлористый фосфоръ дѣйствуетъ, какъ водоотнимающее средство, причемъ не нужно, чтобы отнимаемая вода находилась, какъ таковая, но можетъ быть представлена въ сложныхъ веществахъ лишь своими элементами. Реакція не имѣетъ ничего общаго съ „предсудствующимъ средствомъ“ (стр. 350), потому что при этомъ водородъ и кислородъ испытываютъ совершенно различную судьбу, а

следовательно, нѣтъ нужды, чтобы они ранѣе стояли въ какой-нибудь непосредственной связи.

Водяной паръ воздуха также производитъ указанное сейчасъ разложение, поэтому треххлористый фосфоръ дымить во влажной атмосферѣ.

При образованіи треххлористаго фосфора выделяется 316J (75,5K).

При дѣйствіи избытка хлора на фосфоръ, равно какъ на треххлористый фосфоръ, онъ легко поглощается и получается твердое вещество бѣдно-желтозеленаго цвѣта, содержащее въ себѣ на одинъ соединительный вѣсъ фосфора пять соединительныхъ вѣсовъ хлора, такъ-называемый *пятихлористый фосфоръ*.

Пятихлористый фосфоръ, PCl_5 не плавится при обыкновенномъ давленіи, потому что точка кипѣнія его лежитъ ниже, чѣмъ точка плавленія. Но такъ какъ точка кипѣнія всѣхъ веществъ очень быстро повышается съ поднятіемъ давленія, тогда какъ на точку плавленія давленіе вліяетъ едва замѣтно (стр. 128), то возможно, повышая давленіе, постепенно приближать температуру кипѣнія къ температурѣ плавленія и; въ концѣ-концовъ, совмѣстить обѣ точки. У пятихлористаго фосфора эта температура равна 148° , а давленіе составляетъ нѣсколько атм. При этихъ условіяхъ пятихлористый фосфоръ можетъ одновременно существовать въ твердой, жидкой и паробразной формахъ, какъ вода при 0° (върѣво, при $0,0073^{\circ}$; стр. 128). При еще дальнѣйшемъ повышеніи давленія пятихлористый фосфоръ ведетъ себя подобно большинству другихъ веществъ: сначала онъ плавится, а затѣмъ кипитъ, если температура продолжаетъ повышаться.

Паръ пятихлористаго фосфора, соотвѣтственно формулѣ PCl_5 , долженъ былъ бы имѣть нормальный вѣсъ 208. Между тѣмъ измѣреніе показало, что эта величина не достигается, но что фактически плотность пара оказывается меньше. Разница неодинакова, и она тѣмъ больше, чѣмъ выше температура и тѣмъ меньше давленіе. Въ этомъ отношеніи паръ пятихлористаго фосфора относится вполне аналогично пару азотнаго ангидрида (стр. 315).

Такимъ образомъ, здѣсь также можно предположить, что паръ не представляетъ единичнаго вещества, но что пятихлористый фосфоръ въ паробразномъ видѣ отчасти расщепляется на треххлористый фосфоръ и хлоръ, по уравненію $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$. Такая смѣсь изъ треххлористаго фосфора и хлора должна имѣть плотность вдвое меньше, чѣмъ пятихлористый фосфоръ, потому что, какъ прямо вытекаетъ изъ уравненія, одинъ объемъ пара даетъ два объема продуктовъ разложенія. Наблюдаемая величина нормальныхъ вѣсовъ лежитъ между этими двумя предѣлами 208 и 104, и на основаніи плотностей, наблюдаемыхъ при опредѣленныхъ условіяхъ, можно вычислить количественныя отношенія треххлористаго фосфора и хлора, при которыхъ они могли бы дать смѣсь, имѣющую такую плотность (стр. 315).

* Кроме того, можно также привести подтвержденіе въ пользу такого предположенія. Паръ пятихлористаго фосфора имѣетъ желто-зеленую окраску хлора, только въ меньшей степени. Если опредѣлить теперь, въ какомъ отношеніи нужно смѣшать хлоръ съ какимъ-нибудь безцвѣтнымъ газомъ, чтобы получить газъ съ такой же окраской, какъ у па-

ровъ пятихлористаго фосфора, то можно заключить, что въ обоихъ со- держится одинаковая часть хлора. Опредѣляемая такимъ образомъ часть хлора въ паряхъ пятихлористаго фосфора достаточно точно согласо- валась съ той величиной, которая вычисляется на основаніи измѣрен- ной плотности при допущеніи частичнаго распада на треххлористый фосфоръ и хлоръ.

Пятихлористый фосфоръ дымитъ на воздухѣ и очень сильно раздражаетъ слизистыя оболочки, такъ что при работѣ съ нимъ нужно соблюдать осторожность. Водой онъ разлагается очень быстро, обра- зуя фосфорную и хлорноводородную кислоты (см. ниже). Пятихло- ристый фосфоръ дѣйствуетъ также на многія другія соединенія, подобно треххлористому фосфору. Только при этомъ большей частью прежде всего сказывается значительное содержаніе хлора, а потому пятихло- ристый фосфоръ является средствомъ переводить хлоръ въ другія со- единенія. Именно онъ дѣйствуетъ на гидроксильныя соединенія такимъ образомъ, что хлоръ становится на мѣсто гидроксильна, переходя при этомъ въ хлорокись фосфора, — соединеніе, о которомъ придется говорить позднѣе. Благодаря этой реакціи, онъ находитъ весьма широкое при- мѣненіе въ органической химіи.

Теплота образованія пятихлористаго фосфора $440J$ ($105K$); слѣ- довательно, превращеніе треххлористаго фосфора въ пятихлористый при дѣйствіи свободнаго хлора выдѣляетъ значительное количество тепла въ $124J$ ($29,5K$).

Другія галогидныя соединенія фосфора. Съ бромомъ фосфоръ даетъ два соединенія, совершенно аналогичныя съ такими же соеди- неніями хлора и обнаруживающія соотвѣтственныя реакціи. Трехбро- мистый фосфоръ, PBr_3 , представляетъ жидкость, кипящую при 175° , а пятибромистый фосфоръ — твердое вещество желтобураго цвѣта, пары котораго содержатъ свободный бромъ.

Иодистыя соединенія фосфора уже не представляютъ такого силь- наго сходства съ хлористыми соединеніями. Трехіодистый фосфоръ — кри- сталлическое вещество краснаго цвѣта, образующееся изъ своихъ эле- ментовъ съ незначительнымъ выдѣленіемъ тепла. Пятиіодистый фосфоръ неизвѣстенъ. Напротивъ, есть весьма характерное низшее кристалли- ческое краснаго цвѣта соединеніе іода съ фосфоромъ, которое по своему составу и плотности пара имѣетъ формулу P_2I_4 . Это іодистое соедине- ніе можетъ быть также получено непосредственнымъ соединеніемъ эле- ментовъ, что совершается съ слабымъ разогрѣваніемъ. Удобнѣе раство- рить оба въ общемъ растворителѣ, напримѣръ, струглеродѣ (причемъ сейчасъ же происходитъ соединеніе), а затѣмъ выпарить растворитель, устраняя слѣды влажности. Тогда соединеніе получается въ кристал- лахъ краснаго цвѣта.

Оба соединенія разлагаются водой на кислородныя кислоты фос- фора и іодистый водородъ, а потому служатъ для приготовленія послѣд- няго (стр. 229). Если пользоваться небольшимъ количествомъ воды и высокой температурой, то часть фосфора соединяется также съ водо- родомъ воды и получается іодистый фосфоній (стр. 345).

Что касается фтора, то извѣстно только единственное соединеніе

его съ фосфоромъ, имѣющее формулу PH_3 . Оно представляетъ собой газъ, быстро разлагаемый водою и при средней температурѣ сжижающійся лишь отъ сильнаго давленія.

Теплота образованія трехбромистаго фосфора равна $187J$ ($45K$), пятибромистаго $247J$ ($59K$), P_2I_4 $82J$ ($20K$).

Кислородныя соединенія фосфора. Подобно большинству до сихъ поръ разсмотрѣнныхъ элементовъ, фосфоръ образуетъ съ кислородомъ и водородомъ нѣсколько кислотъ, которыя отличаются различнымъ содержаніемъ кислорода. Между тѣмъ по сравнению съ прежними эти соединенія отличаются тѣмъ, что образующіяся кислоты вообще *многосновны*, т.-е. содержатъ по нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ водорода, способнаго замѣщаться металлами.

Важнѣйшимъ изъ этихъ соединеній является *фосфорная кислота*. Подъ этимъ названіемъ подразумѣвается нѣсколько кислотъ, которыя все можно разсматривать, какъ гидраты одного и того же ангидрида P_2O_5 , т.-е. фосфорнаго ангидрида, но которыя различаются неодинаковыми отношеніями между водою и ангидридомъ. Мы уже познакомились при сѣрной и сѣристой кислотѣ съ указанными различіями, которыя могли быть доказаны только въ соляхъ и исчезаютъ въ растворахъ свободныхъ кислотъ. Здѣсь различія продолжаютъ оставаться въ теченіе конечнаго періода времени даже въ водномъ растворѣ и еще разъ подтверждаютъ рациональность ранѣе высказаннаго воззрѣнія.

Фосфорный ангидридъ. Это вещество, получающееся при быстромъ горѣніи фосфора на воздухѣ или въ кислородѣ, встрѣчалось намъ неоднократно.

Его можно добывать въ какомъ угодно количествѣ съ помощью аппарата, изображеннаго на рис. 96, который представляетъ собой цилиндръ изъ жести; черезъ трубки *a* и *b* проводится токъ воздуха, высушеннаго сѣрной кислотой. Внутри цилиндра помѣщена чашка, въ которой при началѣ опыта имѣется немного горящаго фосфора. Когда онъ сгоритъ, нужно только черезъ отверстие *c* подбрасывать кусочки фосфора; въ нагрѣтой чашкѣ они воспламеняются сами собой. Получающійся фосфорный ангидридъ образуетъ рыхлую сѣтчатую массу, которую можно ссыпать черезъ нижнее отверстие *d* въ сухой сосудъ. Фосфорный ангидридъ имѣетъ составъ P_2O_5 и представляетъ канболѣе извѣстный окисель фосфора. Это—бѣлая масса, улетучивающаяся при началѣ краснаго каленія; въ томъ видѣ, какъ онъ получается при горѣніи фосфора, ангидридъ не совсемъ чистъ; не говоря о слѣдахъ воды, которая въ большинствѣ случаевъ успѣваетъ поглотиться, онъ содержитъ обыкновенно немного фосфористаго ангидрида вслѣдствіе испол-

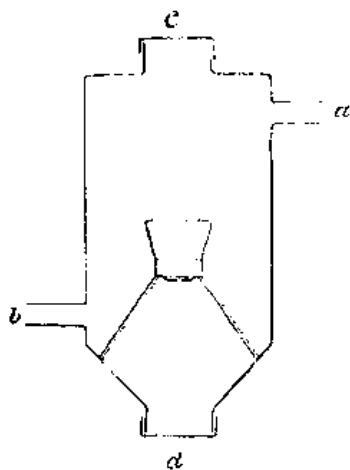


Рис. 96.

наго сформія. Фосфорный ангидридъ можно очистить возгонкой въ токѣ сухого кислорода.

Самымъ замѣчательнымъ свойствомъ фосфорнаго ангидрида является его сильная способность поглощать воду. На воздухѣ онъ быстро расширяется; если его бросать въ воду, то онъ соединяется съ ней съ шумнымъ воздѣйствіемъ сильнаго разогрѣванія. Давленіе водяного пара получающагося соединенія оказывается крайне незначительно, такъ что фосфорный ангидридъ является самымъ дѣйствительнымъ сушильнымъ средствомъ, какое мы только знаемъ. Имъ пользуются всюду, гдѣ нужно устранить послѣдніе удаленныя слѣды водяного пара. Когда имъ хотятъ сушить газы, полезно бываетъ поместить главное количество водяного пара обыкновеннымъ сушильнымъ средствомъ, на примѣръ, серной кислотой, и примѣнять фосфорный ангидридъ только для окончательнаго высушиванія.

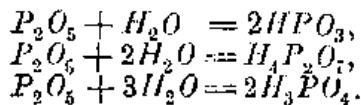
Кромѣ поглощенія воды, фосфорный ангидридъ служитъ для произведенія реакцій, протекающихъ со снизываніемъ воды. Примѣръ этого былъ приведенъ уже въ случаѣ азотнаго ангидрида (стр. 313). Такіе процессы въ прежнее время приписывались особому роду химическаго средства, именно *предсуществующему средству*, причемъ принимали, что вещество, обладающее значительнымъ средствомъ къ опредѣленному соединенію, можетъ будто бы обуславливать образованіе этого соединенія изъ его элементовъ. Такое представленіе между тѣмъ заключаетъ въ себѣ предположеніе, что средство къ веществу, котораго еще нѣтъ, вызываетъ реакцію, приводящую къ образованію такового, т. е. что дѣйствіе исходитъ отъ чего-то, еще не имѣющагося въ наличности.

Но существу дѣла пониманіе этого процесса и сходныхъ съ нимъ слѣдуетъ искать въ законѣ дѣйствія массы. Азотная кислота въ очень незначительномъ количествѣ распадается на воду и ангидридъ¹⁾; если къ ней прибавить фосфорнаго ангидрида, то вода переводится въ другое соединеніе, и новая кислота должна распаться на воду и ангидридъ для того, чтобы снова установилось равновѣсіе. Этотъ процессъ продолжается до тѣхъ поръ, пока одно изъ участвующихъ веществъ не исчерпано или пока не наступитъ химическое равновѣсіе между новыми веществами.

* Сдѣланнымъ въ этомъ случаѣ допущеніе, что такія вещества, которыя, въ слѣдствіе извѣстныхъ процессовъ, могли бы образоваться изъ данныхъ веществъ, дѣйствительно имѣются, хотя иногда въ неслышимомъ маломъ количествѣ, не представляетъ произвольнаго допущенія для „объясненія“ иначе необъяснимыхъ явленій, оно является требованіемъ энергетика или термодинамики, т. е. одного изъ наиболее обоснованныхъ общихъ постулатовъ. Доказательства въ пользу этого здѣсь, однако, привести нельзя.

¹⁾ Распаденіе не удается обнаружить экспериментально, потому что нѣтъ реагента, который позволялъ бы открывать азотный ангидридъ въ присутствіи азотной кислоты. У серной кислоты, ангидридъ которой можно узнать по его летучести и по тому, что онъ дымитъ на воздухѣ, напротивъ, легко наблюдать это распаденіе (стр. 281).

Фосфорныя кислоты. Фосфорный ангидрид соединяется съ водою, давая три различныхъ кислоты, соответствующія такимъ формуламъ:



Первая кислота — одноосновна и называется *метафосфорной кислотой*, вторая — четырехосновна и называется *пирофосфорной кислотой*, наконецъ, третья — трехосновна и называется *ортофосфорной* или обыкновенной фосфорной кислотой. Когда говорятъ о фосфорной кислотѣ безъ опредѣленія, то всегда подразумѣвается ортофосфорная.

Изъ трехъ кислотъ послѣдняя наиболѣе важна. Въ природѣ встрѣчаются только ея соединения и другія кислоты въ водномъ растворѣ сами собою переходятъ въ ортокислоту, подобно тому, какъ различныя формы сѣры при обыкновенной температурѣ, въ концѣ-концѣ, все превращаются въ ромбическую сѣру, какъ наиболѣе постоянную форму.

Фосфорная кислота получается, когда фосфорный ангидридъ растворяютъ въ водѣ и растворъ оставляютъ стоять довольно продолжительное время, лучше всего при нагреваніи. Сперва образуется наиболѣе неустойчивая форма, именно метафосфорная кислота, которая мало-помалу переходитъ въ устойчивую. Удобнѣе получать кислоту окисленіемъ желтаго фосфора слабой азотной кислотой. Въ такомъ случаѣ онъ растворяется съ выдѣленіемъ окиси азота; образовавшаяся фосфорная кислота легко можетъ быть освобождена сильнымъ выпариваніемъ и нагреваніемъ отъ избытка азотной кислоты и продуктовъ ея возстановленія.

Такимъ образомъ получаютъ фосфорную кислоту въ видѣ густой жидкости, которая медленно и трудно кристаллизуется. Точка плавленія чистой кислоты лежитъ при 42° ; въ присутствіи воды она понижается, но одинаково также въ присутствіи кислоты, болѣе бѣдныхъ водою. Это происходитъ отъ того, что вообще точка плавленія каждаго вещества понижается отъ присутствія посторонняго вещества.

Нечистую фосфорную кислоту добываютъ изъ костяной золы. Кости млекопитающихъ состоятъ изъ кальціевой соли ортофосфорной кислоты и отчасти изъ органическаго азотистаго вещества, при вывариваніи переходящаго въ клей. Если кости нагревать на воздухѣ, то сначала онѣ чернѣютъ, благодаря обугливанію органическихъ веществъ, но если продолжать нагреваніе, то уголь сгораетъ и фосфорнокислый кальцій остается въ видѣ бѣлыхъ массъ, имѣющихъ наружную форму костей. Этого остатокъ называютъ костяной золою.

Если размолотую костяную золу смѣшать съ разведенной сѣрной кислотой, то происходитъ процессъ вродѣ описаннаго на стр. 284. Сѣрнокислый кальцій — соль, трудно растворимая, поэтому она образуется изъ сѣрной кислоты и фосфорнокислаго кальція, и въ то же самое время образуется фосфорная кислота. Фильтрованіемъ массы отдѣляютъ полученный водный растворъ фосфорной кислоты отъ осадка сѣрнокислаго кальція.

Между тѣмъ, такъ какъ послѣдняя соль не сляшкомъ трудно растворима, то въ некоторое количество ея остается въ растворѣ. Такъ какъ, кромѣ того, костяная зола не представляетъ чистаго фосфата кальция и некоторые изъ примѣсей при дѣйствіи ебрной кислоты даютъ растворимыя соединенія, то приготовленная такимъ образомъ фосфорная кислота нечиста, хотя вполне годится для некоторыхъ техническихъ цѣлей.

Итакъ, фосфорная кислота растворима въ водѣ, и притомъ въ такой сильной степени, что предѣлъ растворимости ея до сихъ поръ не измѣренъ. Незначительное прибавленіе воды понижаетъ точку плавленія фосфорной кислоты, такъ что при комнатной температурѣ превращаетъ ее въ растворъ, содержащій, разумѣется, лишь немного растворителя, т. е. воды.

Водный растворъ даетъ на лакмусъ кислую реакцію и имѣетъ чистый и пріятный кислый вкусъ. Электропроводности его относительно мала; одинъ моль фосфорной кислоты въ растворѣ 10 литровъ воды содержитъ водороднаго іона въ четыре раза меньше, чѣмъ соляная кислота при такомъ же разжиженіи.

Фосфорная кислота—трехосновная кислота и поэтому можетъ образовывать три ряда солей, въ которыхъ одинъ, два или три соединительныхъ вѣса водорода замѣщаются металлами. Двѣ различныхъ кислыхъ соли и одну нормальную отличаютъ, указывая, сколько вѣсовъ водорода замѣщено металлами. Такъ, KH_2PO_4 — однокаліева соль, Na_2HPO_4 — двунатровая и Ag_3PO_4 — трехсеребряная соль фосфорной кислоты. Въ природѣ встрѣчаются только соли послѣдняго типа или нормальныя соли.

Если нейтрализовать фосфорную кислоту въ водномъ растворѣ ѣдкимъ натромъ, пользуясь лакмусомъ, то рѣзкаго перехода въ окраскѣ не наблюдается. Въмѣсто трехъ соединительныхъ вѣсовъ ѣдкаго натра, которые слѣдовало бы израсходовать по уравненію $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$ для образованія нормальной соли, уже отъ прибавленія меньше двухъ получаютъ основную реакцію, и послѣдніе лакмуса происходитъ постепенно, такъ что нельзя указать момента, когда жидкость имѣетъ нейтральную реакцію. Количество ѣдкаго натра зависитъ отъ разжиженія; послѣдніе наступаетъ чѣмъ раньше, чѣмъ слабѣе растворъ.

Причина этихъ явленій лежитъ въ различіи диссоціаціи трехъ водородовъ фосфорной кислоты. Расщепленіе $H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^{\prime}$ наступаетъ относительно легко и довольно значительно. Дальнѣйшее расщепленіе $H_2PO_4^{\prime} = H^+ + HPO_4^{\prime\prime}$ совершается уже весьма слабо и третье расщепленіе $HPO_4^{\prime\prime} = H^+ + PO_4^{\prime\prime\prime}$ — въ крайне незначительномъ размѣрѣ. Поэтому въ растворѣ нормальной соли, напримѣръ, Na_3PO_4 , соответствующаго іона $PO_4^{\prime\prime\prime}$ существовать не можетъ: онъ дѣйствуетъ на воду-растворитель по уравненію $PO_4^{\prime\prime\prime} + H_2O = HPO_4^{\prime\prime} + OH^{\prime}$. Получается гидроксильный іонъ и, соответственно этому, жидкость пріобрѣтаетъ основную реакцію. Другими словами, здѣсь опять мы имѣемъ случай гидролиза (стр. 242).

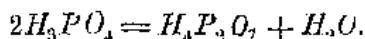
Двузначный іонъ $HPO_4^{\prime\prime}$ претерпѣваетъ въ водномъ растворѣ отчасти подобное превращеніе $HPO_4^{\prime\prime} + H_2O = H_2PO_4^{\prime} + OH^{\prime}$, такъ что

и двуназтровый фосфатъ Na_2HPO_4 испытываетъ отчасти гидролизъ и поэтому показываетъ слабощелочную реакцію; впрочемъ, эта реакція гораздо слабѣе, чѣмъ у нормальной соли.

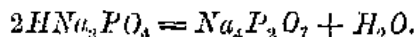
Такъ какъ эти неодинаковыя равновѣсія существуютъ одновременно и сверхъ того зависятъ отъ температуры и разжиженія, то ясно, что при нейтрализаціи водородъ-іонъ исчезаетъ не сразу, какъ у сильныхъ кислотъ, но его количество уменьшается постепенно и безпрерывно. Поэтому и получается не моментальное, но постепенное измѣненіе окраски лакмуса.

Теплота образованія трехзначнаго іона фосфорной кислоты PO_4''' составляетъ $1246J$ ($298K$); двузначнаго PO_4'' — $1277J$ ($305K$).

Пирофосфорная кислота. Если ортофосфорную кислоту осторожно нагревать на 250^0 , то она теряетъ воду и переходитъ въ пирофосфорную кислоту, $H_4P_2O_7$. Процессъ происходитъ по уравненію



Большо вѣрное средство для полученія пирофосфорной кислоты представляетъ нагреваніе такихъ солей ортофосфорной кислоты, которыя содержатъ какъ разъ достаточно водорода для того, чтобы осталась пирофосфорная соль. Такой случай имѣется въ соляхъ, у которыхъ два водорода замѣнены металлами, напримеръ, у обыкновеннаго двуназтровога фосфата. Если нагревать эту соль, то происходитъ слѣдующій процессъ:



Изъ полученной пирофосфорной соли можно приготовить свободную пирофосфорную кислоту въ водномъ растворѣ, переводя ее въ трудно растворимую свинцовую соль и разлагая свинородомъ.

Въ противоположность пирофосфорной и пирофосфористой кислотамъ (стр. 285 и 276) пирофосфорная кислота въ водномъ растворѣ сначала удерживаетъ свое состояніе и лишь медленно превращается въ ортофосфорную кислоту. Последняя представляетъ устойчивое состояніе, къ которому приближается водный растворъ кислоты при исѣхъ условіяхъ. Скорость, съ которой достигается это состояніе равновѣсія, зависитъ отъ температуры и концентрации въ растворѣ водорода-іона, который способствуетъ превращенію каталитически. Поэтому переходъ происходитъ гораздо быстрѣе, если къ раствору прибавить азотной кислоты и этимъ увеличить содержаніе водорода-іона.

Пирофосфорная кислота отличается отъ ортокислоты различными реакціями, не говоря уже о составѣ солей. По формулѣ, она четырехосновна и поэтому образуетъ четыре ряда солей. Нейтральная или нормальная соли на одинъ соединительный вѣсь фосфора содержатъ два соединительныхъ вѣса одноосновнаго металла или однозначнаго катиона, тогда какъ нормальная соли ортофосфорной кислоты — три соединительныхъ вѣса однозначнаго катиона на одинъ вѣсь фосфора.

Для того, чтобы отличить двѣ кислоты, къ раствору прибавляютъ азотнокислаго серебра. Если имѣется ортофосфорная кислота или вообще іонъ PO_4''' , то выпадаетъ серебряная соль желтаго цвѣта, имѣющая составъ Ag_3PO_4 ; пирофосфорныя соли или іонъ P_2O_7''' , напро-

тний, даетъ бѣлый осадокъ состава $Ag_4P_2O_7$. Съ помощью этой реакціи можно наблюдать также медленное превращеніе раствора пирофосфорной кислоты въ ортофосфорную.

Метафосфорная кислота. При болѣе сильномъ нагреваніи ортофосфорная кислота переходитъ въ метафосфорную, по анализу имѣющая составъ HPO_3 . Между тѣмъ она составлена не по простой формулѣ, по краткой $(HPO_3)_n$, гдѣ n цѣлое число. Существуютъ различныя метафосфорныя кислоты, отличающіяся, върогтно, различной величиной n ; впрочемъ, химія этихъ соединений еще довольно мало разъяснена.

Метафосфорная кислота получается указаннымъ способомъ въ видѣ стекловидной массы, плавящейся при высокой температурѣ въ густую жидкость и при охлажденіи застывающей въ аморфномъ видѣ. Продажная „стекловидная“ фосфорная кислота есть метафосфорная. Въ водѣ это стекло растворяется, давая кислую жидкость, реакціи которой отличны отъ реакцій другихъ фосфорныхъ кислотъ. Правда, она даетъ бѣлый осадокъ серебряной соли, какъ и пирофосфорная кислота, но вмѣстѣ съ тѣмъ обладаетъ свойствомъ осаждать бѣлокъ, чего не могутъ другія фосфорныя кислоты. Поэтому растворомъ метафосфорной кислоты пользуются, чтобы опредѣлить присутствіе бѣлка, напримѣръ, въ мочѣ. Для этого нуженъ свѣжеприготовленный растворъ кислоты, потому что при сохраненіи онъ медленно переходитъ въ ортофосфорную кислоту.

Тѣ же самыя общія замѣнанія, сдѣланныя относительно соответствующаго превращенія пирофосфорной кислоты, имѣютъ значеніе и для этого превращенія. Между тѣмъ не удастся обнаружить пирофосфорной кислоты въ качествѣ промежуточной стадіи, хотя по теоретическимъ соображеніямъ върогтно, что она фактически появляется.

При раствореніи фосфорнаго ангидрида въ водѣ въ качествѣ перваго продукта является также метафосфорная кислота, а не самая устойчивая при этихъ условіяхъ форма, т.-е. ортофосфорная кислота, какъ это соответствуетъ общему закону первоначальнаго появленія менѣе устойчивыхъ формъ.

Хлористыя соединенія фосфорной кислоты. Если бы ортофосфорная кислота способна была послужить еще одинъ соединительный вѣсь воды, то получалась бы пятиосновная кислота: $H_5PO_4 + H_2O = H_5PO_5$ или $P(OH)_5$. Если представить себѣ, что всѣ гидроксилы въ этой кислотѣ замѣщены хлоромъ, то получится PCl_5 , уже описанный пятихлористый фосфоръ. Въ самомъ дѣлѣ, это хлористое соединеніе при разложеніи водой даетъ на ряду съ хлористоводородной кислотой кислоту фосфорную: $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$.

Но, кромѣ этого хлористаго соединенія, известно еще одно соединеніе фосфорной кислоты, если ея формулу написать въ видѣ $PO(OH)_3$. Это соединенію имѣть составъ $POCl_3$ и обыкновенно называется хлорнокисью фосфора.

Хлорокись фосфора представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ плотностью 1,68, кипящую при 107° и дымящую на воздухѣ. Водой она энергично разлагается, давая хлористый водородъ и ортофосфорную кислоту, $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$.

Это соединеніе готовить дѣйствіемъ малыхъ количествъ воды на пятихлористый фосфоръ: $PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$. Вмѣсто воды, можетъ служить много другихъ соединеній, въ которыхъ имѣются кислородъ и водородъ. Если такія соединенія обозначить $R.OH$, то реакція происходитъ по схемѣ $R.OH + PCl_5 = R.Cl + POCl_3 + HCl$. Такой процессъ у гидроксильныхъ соединеній совершается такъ легко и регулярно, что имъ пользуются для опредѣленія присутствія гидроксила въ данномъ соединеніи; именно въ органической химіи пятихлористый фосфоръ служитъ, такимъ образомъ, реактивомъ на гидроксилъ.

Какъ примѣръ такого дѣйствія, можно было бы привести, что сѣрная кислота при обработкѣ пятихлористымъ фосфоромъ даетъ хлорсульфоновую кислоту или хлористый сульфуриль (стр. 297), смотря по количественнымъ отношеніямъ. Реакціи происходятъ по формуламъ: $SO_2(OH)_2 + PCl_5 = HOSO_2Cl + HCl + POCl_3$ и $H_2SO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$.

Точно такъ же получается хлорангидридъ азотной кислоты дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на азотную кислоту: $NO_3OH + PCl_5 = NO_2Cl + HCl + POCl_3$.

Другой способъ образованія хлорокси фосфора: изъ пятихлористаго фосфора и фосфорнаго ангидрида $P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3$, если оба вещества въ правильныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ запылить въ трубку и нагрѣвать ее.

⁴¹ Способъ производить реакціи веществъ въ запаянной трубкѣ применяется тамъ, гдѣ требуется болѣе высокая температура, лежащая выше температуры кипѣнія одного изъ участвующихъ веществъ при атмосферномъ давленіи. Необходимость повышенной температуры является тогда, когда реакція протекаетъ недостаточно быстро при низкой температурѣ. Однако, и въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ, которыя готовятся изъ прочнаго стекла и должны быть тщательно запаяны, летучее вещество отчасти превращается въ паръ, но отъ этого уменьшается давленіе внутри трубки, а вмѣстѣ съ тѣмъ и точка кипѣнія, такъ что наибольшая часть вещества все-таки не можетъ превращаться въ парообразное состояніе.

⁴² Возникающее при этомъ давленіе имѣетъ вообще лишь незначительное вліяніе на химическій процессъ; существенный моментъ составляетъ возможность повысить температуру безъ испаренія вещества.

Теплота образованія хлорокси фосфора 611J(146K).

Фосфористая кислота. При разложеніи треххлористаго фосфора водою получается соединеніе PO_3H_3 , имѣющее кислотныя свойства и называемое фосфористой кислотой.

Процессъ выражается уравненіемъ $PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$. Онъ совершается съ сильнымъ разогрѣваніемъ, которое легко производить дальнѣйшее разложеніе фосфористой кислоты. Поэтому целесообразно брать, вмѣсто чистой воды, концентрированную хлористоводородную кислоту. Образующійся хлористый водородъ въ такомъ случаѣ не растворяется, но выдѣляется въ газообразномъ видѣ, и, благодаря этому, теплота реакціи уменьшается на теплоту растворенія хлористаго водорода. Полученная кислая жидкость освобождается отъ избытка хлористаго

водорода выпариваніемъ на водяной банѣ и при охлажденіи изъ жидкости выкристаллизовывается чистая фосфористая кислота, которая плавится при 74°.

Такъ какъ фосфористая кислота содержитъ на одинъ соединительный вѣсъ кислорода меньше, чѣмъ фосфорная, то она можетъ, поглощая кислородъ, переходить въ H_3PO_4 и поэтому дѣйствуетъ, какъ возстановитель. При нагреваніи она дѣйствуетъ такимъ образомъ на самое себя, причемъ часть возтановляется до фосфористаго водорода: $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$. При этомъ нужно допустить образованіе ортофосфорной кислоты; въ дѣйствительности она теряетъ вѣсъ съ тѣмъ водою и переходитъ въ метафосфорную кислоту. Соответствующая поправка легко можетъ быть введена въ уравненіе. Образующійся фосфористый водородъ воспламеняется при температурѣ разложенія и сгораетъ зеленоватымъ пламенемъ.

Даже въ водномъ растворѣ фосфористая кислота относится, какъ возстановитель, и отнимаетъ у многихъ веществъ кислородъ или галогенъ. Такъ въ особенности возстановляются растворимыя серебряныя и ртутныя соединенія до металла, который выдѣляется изъ раствора. Къ этой реакціи прибѣгаютъ въ особенности для открытія растворимыхъ соединеній ртути.

При нейтрализаціи фосфористой кислоты, когда пользуются, лакмусомъ или другимъ какимъ-либо индикаторомъ, не получается рѣзкихъ переходовъ. Жидкость синѣетъ прежде, чѣмъ прибавленъ второй эквивалентъ ѣдлага калы или натра, такъ что въ самомъ крайнемъ случаѣ два соединительныхъ вѣса водорода кислоты въ полномъ растворѣ могутъ быть замѣщены металлами, и даже въ твердомъ видѣ неизвѣстно солей фосфористой кислоты, въ которыхъ было бы замѣщено болѣе двухъ соединительныхъ вѣсовъ водорода. Поэтому фосфористая кислота представляется двухосновной и ея формула пишется H_2PO_3H .

* Это отношеніе можно выразить, допуская, что два замѣщаемыхъ водорода связаны съ кислородомъ въ гидроксилъ, тогда какъ третій непосредственно соединенъ съ фосфоромъ, т.-е. по формулѣ: $OP(OH)_2$.

Поэтому фосфористая кислота была бы производнымъ фосфорной кислоты, въ которой одинъ гидроксилъ замѣщенъ водородомъ.

* Но противъ этого говоритъ то обстоятельство, что фосфористая кислота гладко получается дѣйствіемъ воды на треххлористый фосфоръ. Образованіе кислоты при дѣйствіи воды представляетъ типическую реакцію хлористыхъ производныхъ кислотъ; съ другой стороны, послѣднія представляютъ собой продукты, которые получаются при замѣщеніи гидроксила кислотъ хлоромъ. По этимъ реакціямъ треххлористый фосфоръ долженъ былъ бы быть хлористымъ производнымъ фосфористой кислоты, а она слѣдовательно, должна имѣть формулу $P(OH)_3$.

* Противорѣчіе не представляется неразрѣшимымъ. Нѣтъ необходимости, чтобы весь водородъ, который имѣется въ гидроксилѣ, непременно также долженъ замѣщаться металлами. Согласно разъясненіямъ стр. 263, послѣдовательная диссоціація многоосновной кислоты должна

происходить труднѣе для каждой дальнѣйшей стадіи. Здѣсь послѣдняя стадія достигается съ такимъ трудомъ, что при нормальныхъ условіяхъ вообще не происходитъ замѣщеніе третьяго водорода металломъ и формула $P(OH)_3$ вполне хорошо можетъ быть согласована съ двухосновной природой фосфористой кислоты. Если этому хотѣть дать выраженіе, то формулу можно писать также $H_2PO_2(OH)$.

Изложенный сейчасъ разсужденія представляютъ примѣръ того, какъ путемъ начертанія формулы соединенія пытаются выразить его „конституцію“. Подъ этимъ подразумѣвается то, что формулѣ придаютъ нѣкоторый видъ, который выражаетъ важнѣйшія реакціи данного соединенія, такъ что ихъ легко можно прочитать по формулѣ.

* Элементы, которые выдѣляются одновременно, ставятъ въ формулѣ рядомъ; иногда отдѣляютъ ихъ отъ другихъ элементовъ еще скобками или точкой.

* Такое отдѣленіе очень хорошо, напримѣръ, можетъ быть проведено въ случаѣ солей по отношенію къ двумъ іонамъ, и поэтому формулу азотнокислаго аммонія не пишутъ въ видѣ $N_2H_4O_3$, что выражаетъ эмпирической составъ, но въ видѣ NH_4NO_3 , что указываетъ на распаденіе въ растворѣ на іоны NH_4^+ и NO_3^- .

* Такой приемъ создаетъ уже нѣкоторое затрудненіе въ случаѣ многоосновныхъ кислотъ, которыя могутъ образовать нѣсколько іоновъ. Въ такихъ случаяхъ выдѣляютъ весь водородъ, который могъ бы образовать водородъ-іонъ, если бы диссоціація была полная; такъ пишутъ фосфорную кислоту H_3PO_4 и, слѣдовательно, представляютъ весь три водорода въ видѣ іоновъ, хотя въ водномъ растворѣ третій водородъ отщепляется лишь въ очень незначительномъ размѣрѣ. У фосфористой кислоты только два водорода разсматриваются какъ іоны, хотя, по всей широтности, дѣло идетъ лишь о количественномъ различіи.

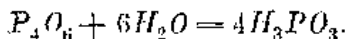
* Еще менѣе выполнимо требованіе общепримѣлимой формулы у кислородныхъ кислотъ, которыя, съ одной стороны, могутъ отщеплять водородъ-іонъ, съ другой—при отсутствіи воды относятся какъ гидроксильныя соединенія, напримѣръ, у сѣрной кислоты. Въ такомъ случаѣ приходится пользоваться различными формулами, смотря по реакціи, которую хотѣтъ выразить. Соответственно этому сѣрную кислоту пишутъ, какъ кислоту H_2SO_4 или $H_2.SO_4$, а какъ гидроксильное соединеніе— $SO_2(OH)_2$. Другими словами, „конституцію“ сѣрной кислоты нельзя выразить одной формулой, а поэтому, смотря по надобности, примѣняютъ нѣсколько.

* Можно было бы, разумѣется, соединить также обѣ формулы, пользуясь послѣдней, и поставить за правило, что водородъ, соединенный съ кислородомъ въ гидроксилѣ, спеціально обладаетъ способностью къ отщепленію. Между тѣмъ въ такомъ случаѣ опять впадаютъ въ противорѣчіе при фосфористой кислотѣ, не говоря о томъ, что основныя гидраты окисловъ совсѣмъ не отщепляютъ своего водорода.

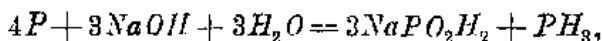
* Можно задать вопросъ, почему эти отношенія даютъ такую шаткую формулировку, между тѣмъ какъ много другихъ отношеній можетъ быть установлено вполне опредѣленно и безъ противорѣчій? Отвѣтъ такой, что здѣсь дѣло идетъ о представленіи весьма разнообразныхъ от-

ношеній, законы которыхъ связаны съ гораздо большимъ числомъ переменныхъ, чѣмъ это можетъ найти выраженіе въ химическихъ формулахъ. Видъ задача состоитъ въ наглядномъ представленіи всѣхъ превращеній, которыя можетъ обнаруживать данное вещество съ другими веществами; эти превращенія, кромѣ того, въ результатѣ не имѣютъ одного значенія, но зависятъ въ значительной степени отъ вѣсныхъ условій, каковы температура и давленіе, а также концентрація. Всѣ эти разнообразія, понятно, не могутъ быть изображены простыми средствами взаимнаго расположенія символовъ элементовъ, даже если бы призвать къ помощи пространство; слѣдовательно, „конституціонная формула“ всегда должна оставаться односторонней и ограничиваться выраженіемъ опредѣленныхъ отношеній, особенно важныхъ по своему постоянству.

При очень осторожномъ окисленіи фосфора въ медленномъ токъ воздуха получается бѣлаго цвѣта вещество, отличающееся отъ фосфорнаго ангидрида по своей низкой точкѣ плавленія ($22,5^{\circ}$) и легкой летучести (точка кипѣнія 179°). Анализъ даетъ три соединительныхъ вѣса кислорода на два фосфора; по опредѣленіе плотности пара даетъ нормальный вѣсъ 220, т.-е. формулу P_4O_6 . Это — ангидридъ фосфористой кислоты, потому что



Фосфорноватистая кислота. Образование солей этой кислоты изъ фосфора и раствора ѣдкаго натра или кали уже упоминалось при фосфористомъ водородѣ (стр. 345). Оно происходитъ по уравненію



и образующаяся соль находится въ растворѣ. Для полученія кислоты примѣняется, вмѣсто натра, гидратъ окиси барія, который дѣйствуетъ совершенно одинаково и въ растворѣ образуется фосфорноватистокислый барій. Выпариваніемъ и кристаллизацией получаютъ чистую соль и затѣмъ разлагаютъ ее потребнымъ количествомъ едвой кислоты. Изъ воднаго раствора свободную кислоту получаютъ осторожнымъ выпариваніемъ въ видѣ кристаллической массы, которая плавится при 17° и въ водѣ растворяется очень легко.

Фосфорноватистая кислота имѣетъ составъ H_3PO_3 ; по изъ трехъ соединительныхъ вѣсовъ водорода только одинъ можетъ замѣщаться металлами, такъ что кислота оказывается одноосновной. Для обозначенія этого можно писать $H.PO_2H_2$.

По другимъ реакціямъ фосфорноватистая кислота очень походитъ на фосфористую. Подобно ей, она — восстановитель, который осаждаетъ благородные металлы изъ ихъ растворовъ; при нагреваніи самой по себѣ выделяется также фосфористый водородъ, сейчасъ же воспламеняющійся.

Соли почти всѣ легко растворимы въ водѣ, такъ что ни одна изъ нихъ не можетъ служить для опредѣленія фосфорноватистой кислоты.

Кислородное соединеніе, которое отвѣчало бы ангидриду кислоты и имѣло бы формулу P_2O , неизвѣстно.

Фосфорноватая кислота. Въ той кислой жидкости, которая получается при расплавлении фосфора на воздухѣ, заключается, помимо фосфорной и фосфористой кислоты, одно соединеніе, среднее между обѣими кислотами; оно носитъ названіе фосфорноватой кислоты и имѣетъ составъ $H_4P_2O_6$. По формулѣ, это—четырехосновная кислота.

Ее получаютъ изъ названной смѣси, если смѣсь отчасти нейтрализовать ѣдкимъ натромъ и оставить стоять; тогда медленно выдѣляется кислая натровая соль $Na_2H_2P_2O_6$; соль превращаютъ въ трудно растворимую свинцовую, которую можно разложить сѣрной кислотой или сѣроводородомъ.

Фосфорноватая кислота относится вообще сходно съ фосфористой кислотой, но имѣетъ менѣе рѣзко выраженные возстаивающія свойства. При нагреваніи свободная кислота, какъ всѣ низшія кислоты фосфора, переходитъ въ фосфорную, причемъ одновременно выдѣляется фосфористый водородъ, отчасти сгорающій, отчасти распадающійся на водородъ и красній фосфоръ.

Сѣрнистыя соединенія фосфора. Если смѣшать желтый фосфоръ и сѣру, то получаютъ желтоватую жидкость, дымящую на воздухѣ и легко загорающуюся. Долгое время ихъ считали за соединенія фосфора съ сѣрой, однако, оказалось, что здѣсь дѣло идетъ лишь о растворахъ одного элемента въ другомъ. Такъ какъ точка плавленія каждаго твердаго вещества понижается отъ растворенія какого-нибудь другого, то то же самое должно происходить съ фосфоромъ отъ растворенія сѣры. Только сильное пониженіе точки плавленія фосфора до температуры, лежащей ниже комнатной, тогда какъ точка плавленія фосфора 44° , производило впечатлѣніе, какъ будто бы здѣсь происходитъ соединеніе.

Напротивъ, соединенія двухъ названныхъ элементовъ, соответствующія кислороднымъ соединеніямъ фосфора, образуются при болѣе высокой температурѣ. У желтаго фосфора при этомъ выдѣляются такія значительныя количества тепла, что получаютъ опасные взрывы; если пользоваться краснымъ фосфоромъ, заключающимъ въ себѣ значительно меньше энергіи, то выдѣленіе тепла соответственно меньше и процессъ сильно ослабляется.

Смѣшиваютъ оба вещества въ отношеніяхъ, соответствующихъ формуламъ P_3S_6 и P_2S_5 , смѣсь помѣщаютъ въ стеклянную колбу и нагреваютъ ее въ одномъ мѣстѣ. Тогда процессъ соединенія происходитъ во всей массѣ быстро, но не со взрывомъ. Образующееся соединеніе сначала остается жидкимъ, но скоро застываетъ въ желто-сѣрую твердую кристаллическую массу. Оба соединенія P_3S_6 и P_2S_5 по внѣшнему виду мало различаются. Желто-сѣрый цвѣтъ зависитъ отъ загрязненій краснаго фосфора; чистыя соединенія представляютъ собой желтыя кристаллическія массы, похожія на сѣру, только нѣсколько блѣднѣе.

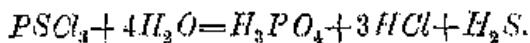
На воздухѣ соединенія сами собой не загораются; при нагреваніи они сгораютъ въ сѣрнистый и фосфорный ангидридъ. Они издаютъ запахъ сѣроводорода, потому что подъ вліяніемъ подваго пара въ воздухѣ превращаются въ этотъ газъ и фосфорную кислоту или фосфористую: $P_2S_5 + 8H_2O = 2H_3PO_3 + 5H_2S$. Аналогично дѣйствуютъ они

на гидроксильныя соединенія, переводя ихъ въ соответствующія сѣрнистыя соединенія.

Кромѣ этихъ двухъ соединеній, существуетъ еще два другихъ, составъ которыхъ выражается формулами P_4S_3 и P_4S_7 . Они могутъ получаться въ чистомъ видѣ путемъ сплавленія элементовъ въ соответствующихъ отношеніяхъ и перегонкой подъ уменьшеннымъ давленіемъ.

При аналогіи въ составѣ пятисѣрнистаго фосфора съ соответствующимъ окисломъ можно задать вопросъ, нельзя ли произвести кислоту также отъ сѣрнистаго соединенія, какъ это имѣетъ мѣсто у окисла? Весьма вероятно, что существуетъ иблмй рядъ кислотъ, соответствующихъ кислороднымъ кислотамъ фосфора, причемъ на мѣстѣ кислорода онѣ содержатъ сѣру. Впрочемъ, онѣ весьма мало постоянны и отъ воды легко превращаются въ соответствующія кислородныя соединенія съ выдѣленіемъ сѣрводорода. Поэтому не приходится касаться этихъ соединеній, тѣмъ болѣе, что подобныя соединенія, только болѣе прочныя и лучше изученныя, имѣются у мыльщика.

Весьма проченъ, напротивъ, трихлористый фосфоръ, сѣрнистоо соединеніе, отвѣчающее хлорокиси фосфора. Онъ имѣетъ формулу $PSCl_3$ и можетъ быть полученъ нагрѣваніемъ треххлористаго фосфора съ сѣрой. Точно такъ же онъ образуется дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на сѣрводородъ. Трихлористый фосфоръ представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 125° и разлагающуюся отъ воды менѣе энергично, чѣмъ хлорокись. При этомъ образуются фосфорная и хлористоводородная кислоты и сѣрводородъ:



Валентность или значность. Тотъ фактъ, что въ сѣрной кислотѣ два соединительныхъ вѣса водорода приходятся на одинъ соединительный вѣсъ сѣры, можно выразить, обозначая аніонъ SO_4 , какъ „двухзначный“. Равнымъ образомъ аніонъ трехосновой кислоты будемъ называть трехзначнымъ и т. д.

Съ другой стороны, кромѣ однозначнаго катиона, водорода и другихъ однозначныхъ катионовъ, которые замѣщаютъ по одному соединительному вѣсу водорода, бываютъ такіе, у которыхъ одинъ соединительный вѣсъ можетъ замѣщать два или три и болѣе соединительныхъ вѣсовъ водорода. Соответственно этому, бываютъ одно- и многозначные катионы.

* Можно спросить, почему соединительные вѣса нѣхъ элементовъ не опредѣляютъ такъ, чтобы были только однозначные іоны? Отвѣтъ лежитъ въ томъ, что тогда явилось бы противорѣчіе съ результатами опредѣленій нормальнаго вѣса. Такъ, кальцій можно обозначать, какъ двухзначный катионъ, потому что количество кальція-іона, содержащееся въ соединеніи $CaCl_2$, производитъ то же самое вліяніе на точку замерзанія, какъ и количество калия-іона, содержащееся въ соединеніи KCl .

* Другое основаніе противъ такой формулировки лишь однозначныхъ іоновъ лежитъ въ томъ, что существуетъ много іоновъ, которые при одинаковомъ составѣ (отчасти это элементарные іоны), смотря по обстоятельствамъ, имѣютъ неодинаковую значность, между тѣмъ какъ ихъ

нормальный вѣсъ остается однимъ и тѣмъ же. Такой случай имѣется, напримеръ, у желѣза, которое можетъ давать двух- и трехзначные іоны, оба имѣющіе одинаковыи нормальный вѣсъ, выражаемый знакомъ F_2 .

Итакъ, исходя изъ какой-нибудь кислоты H_nA , будемъ называть аніонъ A n -значнымъ, если въ H_nA соединительные вѣса водорода способны замѣщаться металлами. Равнымъ образомъ будемъ называть m -значнымъ катионъ, соединительный вѣсъ котораго при вытѣненіи водорода изъ кислоты замѣщаетъ m соединительныхъ вѣсовъ водорода. Этотъ расчетъ основывается на измѣреніи значности по подородной единицѣ. На основаніи опыта меньшей единицы не требуется, потому что иѣтъ аніона, нормальный вѣсъ котораго былъ бы меньше одного соединительнаго вѣса водорода, и катиона, одинъ соединительный вѣсъ котораго замѣщала бы меньшее количество водорода.

Изъ этого разсужденія одновременно вытекаетъ, что аніоны и катионы должны имѣть во всякой соли одинаковую значность. Не надо непременно, чтобы именно одинъ n -значный катионъ всегда былъ соединенъ съ n -значнымъ аніономъ; напротивъ, достаточно, если сумма значностей катионовъ равняется суммѣ значностей аніоновъ. Для того, чтобы составить эти одинаковыя суммы, число одновременно присутствующихъ іоновъ должно быть различно, смотря по значности; такъ, одинъ двухзначный катионъ требуетъ два однозначныхъ аніона, и если трехзначному аніону приходится соединяться въ соли съ двухзначнымъ катиономъ, то на два соединительныхъ вѣса перваго должно входить три соединительныхъ вѣса втораго, чтобы суммы значностей съ той и другой стороны были одинаковы, т. е. равнялись бы шести.

Расширеніе понятія о валентности. Въ то время, какъ понятіе о значности при соляхъ не возбуждаетъ никакого сомнѣнія, потому что въ законѣ Фарадея (стр. 190) дана возможность контролировать ее экспериментально и независимо отъ химическихъ возрѣній, такой твердой почвы не имѣется при распространеніи понятія на не солеобразныя вещества. Однако, и въ этой болѣе широкой области все же возможно было установить столько законностей, что краткое разсмотрѣніе ихъ оказывается полезнымъ. Слѣдуетъ сейчасъ же указать, что та часть химіи, для которой эти возрѣнія принесли больше всего пользы, это — органическая химія. Поэтому-то тамъ и выясняются эти возрѣнія, имѣющія меньше значенія въ неорганической химіи.

Если сравнить составъ водородныхъ соединений до сихъ поръ разсмотрѣнныхъ элементовъ, то получается нижеслѣдующій обзоръ:

Галоиды:	HF, HCl, HBr, HI .
Группа кислорода:	H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te .
Группа азота:	H_3N, H_3P .

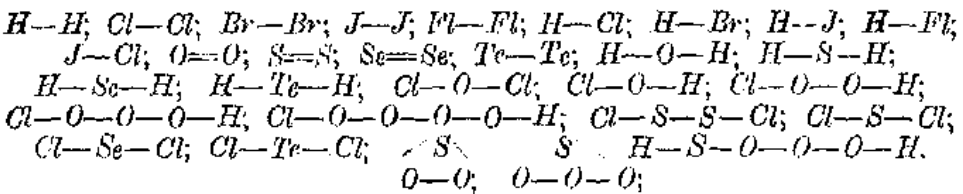
Если принять водородъ оиѣтъ за масштабъ, по которому судить о способности различныхъ элементовъ къ соединенію, то галоиды можно назвать однозначными, элементы кислородной группы — двухзначными, а элементы группы азотъ — трехзначными. Мы скоро увидимъ, что углеродъ и близкіе къ нему элементы можно принимать за четырехзначные.

Если мы опять поставимъ требованіе, чтобы каждое соединеніе могло быть расчленено на двѣ части, въ которыхъ имѣющіеся съ двухъ

сторонъ валентности даютъ одинаковыя суммы, то на формулахъ соединеній можно проверить, это требованіе такимъ образомъ, что у символовъ однозначныхъ элементовъ пишутъ одинъ штрихъ, у символовъ двухзначныхъ элементовъ—два и у трехзначныхъ—три штриха. Тогда упомянутое требованіе выполняется, если формулу соединенія можно написать такъ, что все символы элементовъ оказываются связанными и число штриховъ, оканчивающихся у каждаго символа, согласуется съ валентностью обозначаемаго элемента.

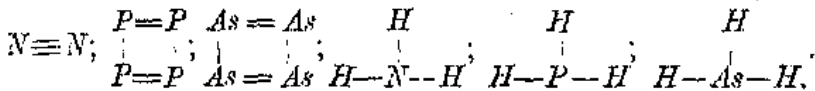
Такимъ образомъ, элементы группы галогеновъ окажутся съ однимъ штрихомъ каждый: $H-$; $Cl-$; $Br-$; $J-$; $Fl-$; элементы группы кислорода съ двумя штрихами: $-O=$; $-S=$; $-Se=$; $-Te=$; группы азота съ тремя штрихами: $-N\equiv$; $-P\equiv$.

Если проверимъ до сихъ поръ описанныя соединенія съ этой точки зрѣнія, то найдемъ, что эти условія выполняются хотя и часто, однакоже, не всегда. Такъ, у нижеслѣдующихъ формулъ это во всякомъ случаѣ возможно:



или $H-O-S-O-O-H$; $H-S-O-O-O-O-H$ или

$H-O-S-O-O-O-H$ или $H-O-O-S-O-O-H$; подобнымъ образомъ и прочія кислородныя кислоты сѣры, селена и теллура.



Напротивъ, это невозможно у соединеній:

SCl_4 , $SeCl_4$, NH_4Cl , PCl_5 , PFl_5 , NO , NO_2 и некоторыхъ другихъ.

При этихъ противорѣчяхъ пытались помочь различнымъ образомъ, большей частью путемъ допущенія, что элементы могутъ имѣть различную валентность. Такимъ образомъ, очевидно, что указанные соединенія сѣры и селена можно свести на четырехзначную сѣру, равно какъ и азотистыя и фосфористыя соединенія, по крайней мѣрѣ, отчасти на пятизначную форму соответствующихъ элементовъ. Но окисъ азота и перекись азота требовали бы двухъ или четырехзначнаго азота.

Въ основѣ этихъ соображеній лежитъ тотъ фактъ, что различныя соединенія даннаго элемента можно распределить въ группы, которыя оказываются болѣе близкими между собой, т. е. легко могутъ быть переведены одна въ другую и при сходныхъ условіяхъ показываютъ сходныя реакціи. Число этихъ группъ или типовъ различно у различныхъ элементовъ; въ то время, какъ некоторые, напримѣръ, углеродъ, обнаруживаютъ лишь немногую группу съ чрезвычайно многими членами, у другихъ число группъ велико, а число представителей, относимыхъ къ каждой группѣ, сравнительно мало. Запоминая эти группы или типы,

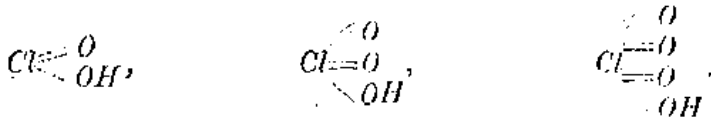
можно все-таки получить лучшее представление относительно наблюдаемых разнообразий, нежели путем простого сопоставления.

Пока можно было бы отметить следующие группы:

Водородъ—однозначный, кислородъ—двухзначный.

Галонды—однозначны въ водородныхъ кислотахъ и производныхъ соляхъ.

Кромѣ того, намѣчается еще трех- пяти- и семизначный типъ кислородныхъ кислотъ, изъ которыхъ средней является самымъ важнымъ и находитъ выраженіе въ нижеслѣдующихъ формулахъ:



Элементы группы сѣры являются двухзначными въ водородныхъ кислотахъ и соответствующихъ соляхъ. На ряду съ этимъ можно признать четырехзначный и шестизначный типъ, представителями котораго являются сѣрнистая кислота и сѣрная кислота, а также ихъ ангидриды:

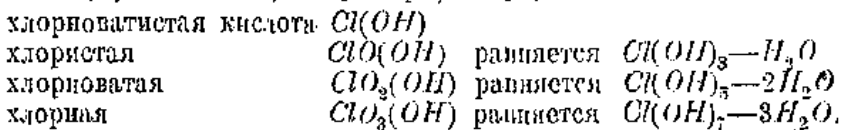


Азотъ и фосфоръ (вмѣстѣ съ родственными элементами, о которыхъ предстоитъ говорить позднѣе) оказываются, главнымъ образомъ, трех- и пятизначными. Типы: аммиакъ и азотная кислота.

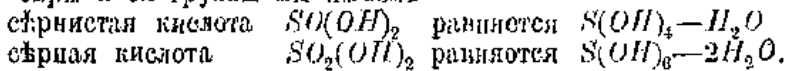


Для некоторыхъ цѣлей, которыя высятся позднѣе, целесообразно все названные кислородныя соединения разсматривать, какъ неполные ангидриды гидроксильныхъ соединений. Такъ какъ кислородъ двухзначенъ, а гидроксильный однозначенъ, то при такомъ начертаніи лучше выступаетъ на первый планъ принятая валентность.

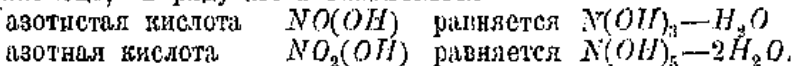
Такъ, у галондовъ, напримеръ, хлора, мы имѣемъ:



У сѣры и ея группы мы имѣемъ

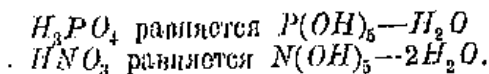


Наконецъ, въ ряду азота оказывается



Благодаря такому представлению, напримеръ, становится яснѣе принадлежность трехосновной фосфорной кислоты и одноосновной азот-

ной къ одному и тому же типу, нежели при простомъ взглядѣ на ихъ формулы:



Хотя эти типы далеко не исчерпываютъ всего разнообразія, однако, они даютъ обзоръ важнѣйшихъ соединений и въ этомъ ихъ значеніе.

ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ.

Углеродъ.

Общая свѣдѣнія. Элементъ углеродъ является однимъ изъ самыхъ важныхъ по разнообразію и распространенію его соединений, а также по тому значенію, которое онъ имѣетъ въ природѣ и техникѣ. Хотя и кислородъ, водородъ и азотъ оказываются постоянными составными частями живыхъ или организованныхъ существъ, однако, углеродъ называютъ иногда специально органическимъ элементомъ, потому что разнообразіе веществъ органическаго царства, въ сущности, зависитъ отъ отношеній этого элемента.

Но углеродъ имѣетъ выдающееся значеніе не только какъ составная часть веществъ, изъ которыхъ создается тѣло живыхъ существъ, но еще гораздо больше, какъ носитель запасовъ энергіи, которые затрачиваются на жизнедѣятельность. Это значеніе одинаково повторяется въ техникѣ, потому что наибольшая часть химической энергіи, которая приводится въ движеніе для самыхъ разнообразныхъ цѣлей, беретъ начало изъ химическихъ превращеній углерода.

Впрочемъ, этой стороны химіи углерода можно касаться только послѣ описанія соединений углерода съ другими элементами. Этимъ соединеніямъ должно предшествовать опять описаніе самого углерода.

Элементарный углеродъ является въ трехъ различныхъ формахъ, обнаруживающихъ другъ къ другу отклоненіе, подобное тому, какое мы видѣли у серебра и фосфора. Существуютъ двѣ кристаллическія формы углерода и, кромѣ того, еще аморфная. Обыкновенно соединяютъ въ одинъ видъ аморфный углеродъ различнаго происхожденія; однако, вѣроятно, это неправильно. Важныя соображенія говорятъ скорѣе за то, что существуетъ нѣсколько видовъ аморфнаго углерода, обладающихъ различными свойствами, но изъ нихъ ни одинъ неизвѣстенъ въ чистомъ состояніи.

То, что разумѣютъ подъ именемъ угля, представляетъ собой аморфный углеродъ въ болѣе или менѣе чистомъ состояніи. Путемъ нагреванія органическихъ веществъ, т.-е. веществъ, берущихъ свое начало изъ организмовъ, особенно растений, и содержащихъ углеродъ, получаютъ обыкновенно въ остаткѣ углеродъ, между тѣмъ какъ другіе элементы, въ особенности кислородъ и водородъ, выдѣляются въ формѣ воды и болѣе бѣдныхъ углеродистыхъ соединений этихъ элементовъ. Впро-

чемъ, остатокъ содержитъ, кромѣ возможныхъ здѣсь летучихъ составныхъ частей, также слѣды водорода и кислорода, и тѣмъ значительнѣе, чѣмъ ниже температура, при которой происходило обугливаніе.

На образованіи углѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, напримѣръ, когда онъ добытъ изъ дерева, можно еще ясно видѣть структуру матеріала; древесный уголь обнаруживаетъ хорошо сохранившіеся каждую кѣтку древесины. Это обуславливается тѣмъ, что углеродъ при температурахъ, которыя при этихъ условіяхъ достигаются, оказывается несплавимымъ веществомъ. Если исходный матеріалъ обладаетъ также этимъ свойствомъ, какъ вещество кѣточныхъ стѣнокъ древесины, то при обугливаніи очень хорошо сохраняется форма. Въ другихъ случаяхъ, когда исходный матеріалъ до или во время обугливанія становится жидкимъ, напримѣръ, сахаръ, уголь является какъ бы сплавленной массой; но это происходитъ только потому, что способенъ плавиться только сахаръ, а не углеродъ.

Уголь изъ сахара гораздо болѣе чистый углеродъ, нежели уголь древесный, потому что у перваго легко можно избѣжать присутствія летучихъ примѣсей, которыя имѣются у древеснаго угля и при окончательномъ горѣніи остаются въ видѣ сѣраго порошка золы.

Еще болѣе чистую форму углерода представляетъ *сажа*. Она получается (при недостаточномъ доступѣ воздуха) отъ сжиганія летучихъ соединений углерода и водорода (существуетъ весьма большое число ихъ). Въ такомъ случаѣ водородъ прежде всего соединяется съ имѣющимся кислородомъ, а углеродъ выдѣляется и можетъ быть собранъ въ видѣ крайне тонкаго и легкаго порошка. Малые количества водородистыхъ соединений, которыя сами еще обыкновенно содержатъ, могутъ быть удалены, какъ летучія, выкалываніемъ безъ доступа воздуха.

Свойства этой формы углерода составляютъ извѣстный черный цвѣтъ, незначительная плотность, способность легко горѣть, незначительная тепло- и электропроводность, незначительная твердость.

Между тѣмъ всѣмъ этимъ свойствамъ нельзя придать опредѣленной численной величины, такъ какъ они до извѣстной степени измѣняются, и притомъ слѣдующимъ образомъ. Чѣмъ выше была температура, которой подвергался аморфный углеродъ, и чѣмъ дольше дѣйствовала эта температура на углеродъ, тѣмъ болѣе оказывается его плотность, твердость, его теплопроводность и особенно электропроводность и тѣмъ меньше его горючесть. Одновременно съ этимъ его черный цвѣтъ переходитъ въ сѣрый, съ легкимъ металлическимъ блескомъ.

Зависятъ ли эти измѣненія отъ того, что мелкие частички, изъ которыхъ состоитъ уголь, соединяются при высокихъ температурахъ въ болѣе крупныя, или же отъ того, что бываютъ различныя формы аморфнаго углерода, которыя сѣшаны въ углѣ и изъ которыхъ болѣе твердыя, болѣе плотныя и лучше проводящія формы, прогрессивно возрастаютъ, образуются при повышенной температурѣ, это еще не выяснено. Точка плавленія лежитъ во всякомъ случаѣ около 3000° — 3500° , т. е. при температурѣ вольтовой дуги, но во всякомъ случаѣ, конечно, возможно, что общее свойство аморфныхъ тѣлъ, именно отсутствіе опредѣленной точки плавленія, имѣетъ мѣсто и въ данномъ случаѣ, а поэтому уже при болѣе низ-

ких температурах наступает постепенное размягчение, которое приводит къ образованию болѣе крупныхъ зеренъ вѣдуге спеканія болѣе мелкихъ. Этимъ отчасти могутъ быть объяснены названныя измѣненія; впрочемъ, что касается именно значительнаго позрстанія твердости и проводимости, то правильнѣе, повидимому, допустить существованіе нѣсколькихъ формъ аморфнаго углерода, отличающихся въ указанномъ смыслѣ и входящихъ въ составъ обжиженного угля въ неопредѣленномъ отношеніи.

Углеродъ особенно упорно удерживаетъ твердое состояніе. Лишь при температурѣ вольтовой дуги, примѣрно, при 3500° , наступаетъ размягченіе и испареніе. Загѣмъ почти нѣтъ ни одного вещества, которое растворяло бы углеродъ въ сколько-нибудь достаточномъ количествѣ. Единственнымъ, лучше извѣстнымъ является жидкое желѣзо, въ которомъ углеродъ при высокой температурѣ растворяется въ количествѣ нѣсколькихъ процентовъ, но при затвердѣваніи металла выдѣляется. Однако, при этихъ условіяхъ углеродъ является уже не въ аморфномъ видѣ, но въ кристаллическомъ, именно въ формѣ графита.

При накалываніи на воздухѣ, уголь соединяется съ кислородомъ и переходитъ въ двуокись углерода.

Встрѣчающіеся въ природѣ ископаемые угли, каковы антрацитъ, каменный уголь, бурый уголь, состоятъ, главнымъ образомъ, изъ углерода; но, кромѣ того, все они содержатъ водородъ и кислородъ съ небольшимъ количествомъ азота, серы и очень непостоянными количествами золы, т. е. различныхъ минеральныхъ примѣсей. Они образовались подобно тому, какъ древесный уголь, причемъ остатки прежнихъ растений мало-по-малу терли остальные элементы, и остался только уголь. Однако, этотъ процессъ совершался при низкой температурѣ и потребовалъ весьма продолжительнаго періода времени. Наиболѣе глубоко процессъ обугливанія проникъ у антрацита, который содержитъ лишь совсѣмъ незначительныя количества водорода, не такъ далеко у каменнаго угля, а мѣнѣе всего у бурого угля. Исчлдіилъ вещества нельзя уже разсматривать, какъ углеродъ въ собственномъ смыслѣ; скорѣе они состоятъ изъ сложной смѣси производныхъ тѣхъ веществъ, изъ которыхъ былъ построено первоначальный растительный организмъ; во всякомъ случаѣ они очень богаты углеродомъ и представляютъ смѣсь веществъ съ аморфнымъ углемъ.

Нагрѣваніемъ каменнаго угля безъ доступа воздуха удаляютъ водородъ въ видѣ углеродистыхъ соединений. Этотъ процессъ производится въ самомъ широкомъ масштабѣ, а именно для двухъ различныхъ цѣлей. Съ одной стороны, подвергаютъ нагрѣванію или „сухой перегонкѣ“ богатый водородомъ уголь и собираютъ образующіеся газы, содержащіе углеродъ, для того, чтобы послѣ очистки употреблять ихъ на освѣщеніе или отопленіе. Эта фабриканія свѣтлальнаго газа играетъ весьма важную роль, потому что газообразный горючій матеріалъ для многихъ цѣлей имѣетъ большія преимущества передъ твердымъ или жидкимъ.

Далѣе, каменные угли, бѣдные водородомъ, также подвергаютъ сухой перегонкѣ для полученія горючаго матеріала, не содержащаго во-

дорода; такой материал для многих, а именно металлургических целей, слѣдуетъ предпочитать содержащему водородъ. Эти угольные остатки называются коксомъ и выработываются въ самомъ широкомъ размѣрѣ. Существенное значеніе процесса кокеванія заключается въ томъ, что при этомъ удаляется наибольшая часть сѣры, содержащейся въ углѣ.

Поглотительная способность угля. Пористая и ячеистая форма, въ которой иногда образуется уголь, полученный изъ клеточныхъ органическихъ образованій, сообщаетъ углю одно свойство, которое хотя и присуще всѣмъ твердымъ веществамъ, но здѣсь проявляется особенно замѣтно. Это—способность пористыхъ углей поглощать изъ смѣсей растворенныя и газообразныя вещества и такимъ образомъ освобождать ихъ отъ нѣкоторыхъ составныхъ частей.

Если, наиримѣръ, изболтать съ мелкопористымъ углемъ (наиболѣе пригоденъ для этого костяной уголь, полученный обугливаніемъ костей) вино, растворъ лакмуса или подобныя цвѣтные растворы, а затѣмъ профильтровать жидкость, то черезъ фильтръ проходитъ или совершенно безцвѣтная, или же значительно слабѣ окрашенная жидкость. Точно такъ же изъ мутной, загрязненной или захламой воды фильтрованіемъ черезъ уголь получаютъ прозрачную воду, которая терять запахъ или сильно уменьшаетъ его. Поэтому уголь употребляютъ во многихъ случаяхъ какъ въ технику, такъ и въ лабораторіи для такого очищенія.

Явленія, о которыхъ здѣсь идетъ рѣчь, носятъ названіе *поглощительной способности* и основываются на томъ, что на поверхности соприкосновенія между твердымъ тѣломъ и растворомъ всегда получается иная концентрація раствореннаго вещества, нежели внутри раствора. Во многихъ случаяхъ концентрація раствореннаго вещества на такихъ пограничныхъ поверхностяхъ оказывается больше, чѣмъ въ остальномъ растворѣ; впрочемъ, бываетъ и обратное явленіе.

Причина, обуславливающая это дѣйствіе, однородна съ той, которая производитъ смачиваніе. Поверхности соприкосновенія между различными тѣлами вообще являются мѣстомъ, особаго рода энергій, которую называютъ поверхностной энергіей. Явленія поверхностнаго натяженія или капиллярнаго явленія представляютъ лишь малую долю различныхъ проявленій поверхностной энергій; напротивъ, она дѣйствуетъ повсюду, гдѣ соприкасаются различныя тѣла или гдѣ имѣются поверхности раздѣла.

Если же опредѣленные вещества имѣютъ свойство совершенно особеннымъ образомъ концентрироваться на какой-либо данной пограничной поверхности, то они будутъ извлекаться изъ раствора, въ которомъ находится, разъ только въ этомъ растворѣ возникаютъ подобныя пограничныя плоскости. Такъ бываетъ у угля и названныхъ красящихъ веществъ. Между находящейся въ растворѣ частью и поглощенной на углѣ устанавливается опредѣленное равновѣсіе, причемъ наибольшая часть отходитъ къ углю.

Это дѣйствіе прежде всего зависитъ отъ природы раствореннаго вещества, но до известной степени такъ же и отъ природы твердаго вещества. Вещества сложнаго состава большей частью въ гораздо болѣе сильной степени обладаютъ свойствомъ концентрироваться на поверх-

ностях, тогда какъ болѣе простые вещества, главнымъ образомъ, остаются въ растворѣ. Такъ какъ теперь болшинство красящихъ веществъ, которыя появляются въ качествѣ нежелательныхъ спутниковъ при приготовленіи органическихъ препаратовъ, имѣютъ весьма сложный составъ, то они могутъ быть иногда удалены изъ растворовъ указаннымъ способомъ. Съ очень хорошимъ результатомъ этотъ методъ примѣнялся, напримеръ, на сахарныхъ заводахъ для обезцвѣчивания темно-бурого сока свекловицы, изъ котораго получается сахаръ бѣлаго цвѣта.

Равнымъ образомъ это относится къ нахучимъ продуктамъ разложенія органическихъ тѣлъ, животныхъ испражнений и т. д.; эти продукты, вслѣдствіе ихъ сложнаго характера, также большей частью обильно поглощаются углемъ.

Наконецъ, такія же разсужденія примѣнимы и къ газовымъ смѣсямъ. Газы также сгущаются на поверхностяхъ твердыхъ тѣлъ въ болѣе или менѣе значительной степени и опять болѣе сложные и болѣе плотные газы поглощаются большей частью гораздо сильнѣе, тѣмъ простые и легкіе. Поэтому первые могутъ быть также удалены болѣе или менѣе сполна изъ ихъ смѣсей съ другими газами.

Такъ какъ дѣйствіе происходитъ на поверхности, пограничной между твердымъ тѣломъ и жидкостью, соответственно газомъ, то оно совершается пропорціонально поверхности. Поверхность въ 1 кв. сант. можетъ удерживать, такимъ образомъ, очень незначительное количество вещества; въ одномъ случаѣ (амміакъ на стеклѣ) было найдено $\frac{1}{35000000}$ гр. на 1 кв. сант. Хотя у другихъ веществъ число можетъ быть въ 10, 100 разъ больше, тѣмъ не менѣе здѣсь дѣло идетъ всегда о чрезвычайно малыхъ величинахъ. Чтобы получить измѣримыя величины, нужно, слѣдовательно, брать весьма большія поверхности; такъ, для поглощенія одного грамма амміака требуется поверхность въ 250 кв. метровъ. Такія громадныя поверхности имѣются только у очень тонкихъ порошковъ или у мелкоклеточныхъ образований.

Костяной уголь обладаетъ такимъ свойствомъ; кости, кромѣ органическихъ веществъ (клей), содержатъ еще большія количества фосфорнокислой извести; при обугливаніи, клеточная структура удерживается очень совершенно, благодаря присутствію извести, и если изъ продукта обугливанія удалить фосфорнокислую известь, растворяя ее въ соляной кислотѣ, то получается довольно чистый уголь, который на данное количество вещества имѣетъ чрезвычайно большую поверхность и поэтому особенно ясно обнаруживаетъ явленія поглощенія.

* Если смѣшать органическія вещества (например, сахаръ), которыя сами по себѣ при обугливаніи не даютъ большой поверхности угля, съ фосфорнокислой известью или другими неплывкими и легко удаляемыми солями, то послѣ обугливанія такихъ смѣсей, удаливши примѣси, можно получить уголь съ сильной поглощательной способностью. Здѣсь значительное развитіе поверхности вызвано искусственнымъ путемъ, и этимъ достигается также соответствующее дѣйствіе.

Другое дѣйствіе, находящееся въ связи съ только-что описаннымъ, представляютъ каталитическія вліянія пористыхъ веществъ, особенно при реакціяхъ газовъ. Такъ, окисленіе многихъ веществъ свободнымъ

кислородомъ значительно ускоряется отъ прибавленія угля; равнымъ образомъ съ помощью угля можно заставить быстро реагировать газы, которые при данныхъ условіяхъ дѣйствуютъ другъ на друга лишь медленно. Впрочемъ, дѣйствія угля въ такихъ случаяхъ значительно уступаютъ аналогичнымъ дѣйствіямъ губчатой платины.

Графитъ. Кристаллическая форма углерода есть *графитъ*. Въ видѣ темносѣрыхъ массъ съ слабымъ металлическимъ блескомъ, онъ встрѣчается въ природѣ въ различныхъ мѣстностяхъ, именно въ Богеміи, Корнуэльсѣ и Сибири, и представляетъ кристаллы гексагональной системы. Отъ аморфнаго угля графитъ отличается своей большою плотностью, хорошей электропроводностью и своей способностью чрезвычайно трудно сгорать. Сжечь его удается лишь въ токѣ кислорода при красномъ каленіи. Отъ болѣе плотныхъ и лучше проводящихъ формъ аморфнаго угля графитъ отличается своей весьма малой твердостью. Это обстоятельство дѣлаетъ невозможнымъ, чтобы аморфный уголь, сильно накаленный и, благодаря этому, приобретающій лучшую электропроводность, былъ обязанъ этимъ свойствомъ частичному превращенію въ графитъ, потому что такой уголь при этомъ становится весьма твердымъ и не разрастается, какъ графитъ.

Можно также приготовить графитъ искусственнымъ путемъ, если заставить уголь кристаллизоваться изъ расплавленнаго металла. Было уже указано, что этотъ фактъ лучше всего извѣстенъ у желѣза; впрочемъ, есть и другіе металлы (серебро), растворяющіе немного угля при высокой температурѣ; при охлажденіи уголь выкристаллизовывается въ формѣ графита.

Нужно различать нѣсколько группъ графита, обнаруживающихъ нѣсколько различное отношеніе. Впрочемъ, точно еще не установлено, зависятъ ли эти различія, скажемъ, только отъ механическихъ отличій, потому что одна форма состоитъ изъ безчисленныхъ падающихъ другъ на друга пластинокъ, тогда какъ другая образуетъ связныя массы. Поэтому здѣсь лучше отказаться отъ объясненія этихъ различій.

Съ аморфнымъ углемъ графитъ раздѣляетъ устойчивость относительно плавленія и испаренія при высокой температурѣ. Поэтому онъ служитъ для изготовленія плавильныхъ тигловъ, которые должны выдерживать особенно высокую температуру; для этой цѣли графитъ смѣшивается съ глиной, какъ цементирующимъ веществомъ, и зальтъ формуются. Весьма малая горючесть графита обуславливаетъ то, что такіе тиглы безъ особенныхъ предосторожностей можно накалывать даже на воздухѣ.

Способность графита раскалываться на гладкія и тонкія чешуйки обуславливаетъ дальнѣйшія его примѣненія. Изъ графита готовятъ карандаши; растираютъ массу въ тонкій порошокъ и прибавляя глины или другихъ цементирующихъ веществъ, дѣлаютъ изъ нея знакомыя всѣмъ тонкія палочки, которые отъ легкаго обжиганія приобретаютъ прочность. Смотря по количеству прибавленнаго матеріала, карандашъ имѣетъ различную твердость.

Далѣе, графитъ служитъ въ качествѣ смазочнаго средства, что также основывается на его расщепленіи на гладкія чешуйки. Онѣ заполняютъ обычныя неровности поверхностей тренія и быстро образуютъ гладкія

слои, который дает весьма легкое скольжение. Передъ жирами графитъ, гдѣ онъ примѣнимъ, имѣеть то преимущество, что онъ не чувствителенъ къ температурнымъ разницамъ.

Алмазъ. Вторая кристаллическая форма углерода есть алмазъ. Въ противоположность двумъ другимъ формамъ, алмазъ прозраченъ и безцвѣтенъ, къ тому же сильно преломляетъ и разсѣиваетъ свѣтъ, благодаря чему, отшлифованный въ правильныя формы, онъ блеститъ и даетъ игру цвѣтовъ, что обуславливаетъ его примѣненіе въ качествѣ драгоценныхъ камней. Алмазъ состоитъ также изъ углерода; это вытекаетъ изъ того, что при горѣніи онъ превращается въ углекислоту и притомъ въ точно такомъ же отношеніи, какъ и всякій чистый углеродъ.

Алмазъ кристаллизуется въ правильной системѣ, большей частью въ октаэдрахъ, которые иногда имѣють нѣсколько округленные ребра. Важнѣйшимъ въ смыслѣ примѣненія свойствомъ алмаза является значительная твердость; въ этомъ отношеніи онъ превосходитъ всѣ другія встрѣчающіяся въ природѣ вещества и большинство искусственно приготовляемыхъ. Его употребляютъ для рѣзанія стекла, для буровыхъ, работающихъ въ твердыхъ породахъ,

для обтачиванія самой твердой стали и шмиргеля и т. д. Быстро вращающіеся кружки изъ бѣлой жести или мѣди, въ которыхъ вправлены осколки алмаза, легко рѣжутъ стекло и другія твердыя вещества.

Смотря по тому, имѣется ли въ виду алмазомъ писать на стеклѣ, или рѣзать стекло, употребляютъ куски различной формы. Для писанія годится почти какое угодно остріе, которое при правильномъ положеніи

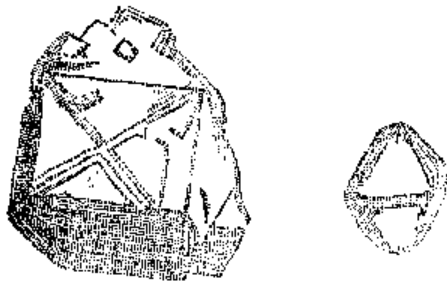


Рис. 97.

можно выстругивать осколки изъ поверхности стекла. Смотря по тонкости острія и надавливанію, можно получать самыя тонкія линіи. Для рѣзанія стекла алмазъ долженъ имѣть рѣзецъ въ формѣ долота, расщепляющаго стекло; такой алмазъ рѣжетъ поэтому хорошо только въ опредѣленномъ положеніи.

Въ природѣ алмазы встрѣчаются довольно рѣдко, такъ что цѣнятся очень высоко. Искусственное приготовленіе ихъ достигнуто въ новѣйшее время, но пока привело лишь къ микроскопически мелкимъ кристалликамъ. Если расплавить углеродистое желѣзо и бросать небольшими порціями въ воду, такъ чтобы оно охлаждалось сразу, тогда получается алмазъ. Если заглѣмъ растворитъ желѣзо, то остается весьма малое количество кристаллической пыли, плотность которой, твердость, устойчивость къ химическимъ дѣйствіямъ и способность горѣть только при накаиваніи позволяютъ признать ее за алмазъ. Рис. 97 показываетъ микроскопическое изображеніе такихъ искусственныхъ алмазовъ.

Чистый алмазъ безцвѣтенъ, однако, въ природѣ встрѣчаются алмазы всевозможныхъ цвѣтовъ, въ особенности желтаго, бураго и до чернаго.

Последніе, какъ не имѣющіе значенія въ качествѣ драгоценныхъ камней, служатъ для техническихъ цѣлей; цвѣта зависятъ отъ примѣсей, въ особенности органическихъ веществъ. Что касается взаимнаго отношенія устойчивости указанныхъ формъ углерода, то мы еще очень мало знаемъ о немъ, потому что превращенія формъ происходятъ здѣсь такъ медленно, что прослѣдить ихъ едва ли возможно. До нѣкоторой степени определенно установлено слѣдующее.

Аморфный углеродъ нужно признать за самую неустойчивую форму, которая заключаетъ въ себѣ наибольшее количество энергии. Самой устойчивой при высокой температурѣ съ большой вѣроятностью нужно признать графитъ. Основаніемъ для этого служитъ именно то, что алмазь при очень высокой температурѣ переходитъ въ графитъ. Поэтому алмазь по устойчивости слѣдовало бы помѣстить въ срединѣ.

Впрочемъ, какъ извѣстно, относительная устойчивость различныхъ формъ одного и того же вещества въ значительной степени зависитъ отъ температуры, поэтому на основаніи отношеній при 3000° нельзя непосредственно дѣлать заключеніе применительно къ обыкновенной температурѣ.

Соединенія съ кислородомъ. Углеродъ даетъ два окисла: съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ, кислорода или съ двумя. Несравненно болѣе важнымъ является второй.

Двуокись углерода (угольный ангидридъ, углекислый газъ), CO_2 , газъ съ нормальнымъ вѣсомъ 44, безцвѣтный, съ слабымъ, но ясно выраженнымъ вкусомъ и запахомъ, довольно легко растворяющійся въ водѣ; при комнатной температурѣ вода поглощаетъ почти равный объемъ газа. При измѣненіяхъ давленія и температуры угольный ангидридъ уже замѣтно отступаетъ отъ простыхъ законовъ газовъ; повышеніемъ давленія легко удается превратить его въ жидкость. Прилагаемая таблица передаетъ упругости пара угольнаго ангидрида; онѣ равны тѣмъ давленіямъ, немного выше которыхъ газъ сжижается.

— 80°	1,00 атм.	— 10°	26,76 атм.
— 70°	2,08 "	± 0°	35,40 "
— 60°	2,90 "	+ 10°	46,05 "
— 50°	6,80 "	+ 20°	58,84 "
— 40°	10,25 "	+ 30°	73,84 "
— 30°	15,15 "	+ 31°	75,56 "
— 20°	19,93 "		

Давленію, производящее сжиженіе при 0°, равняется 37 атм., при—80° достаточно одной атмосферы давленія для сжиженія газа. При 31° лежитъ критическая температура; это—предѣлъ, до котораго возможно сжиженіе подъ вліяніемъ давленія.

Критическія явленія. Такъ какъ двуокись углерода представляетъ собой тотъ самый газъ, у котораго впервые была раскрыта сущность критическихъ явленій, то умѣстно будетъ рассмотреть ихъ здѣсь болѣе подробно; лучше всего это сдѣлать съ помощью чертежа, который представляетъ соотношеніе между давленіемъ и объемомъ.

На рис. 98 объемы нанесены горизонтально (вправо), давленія вертикально. Въ такомъ случаѣ для каждой температуры получается

линии, представляющей соответственные значения давления и температуры. Следовательно, если взять какую-нибудь определенную температуру, то каждому давлению соответствует определенный объем, и наоборот; все принадлежащие друг другу значения их будут выражаться одной непрерывной линией, которую называют *изотермой*, т. е. линией постоянной температуры.

Для жидкостей изотермы имеют следующий вид. При изменении давления жидкость изменяет свой объем в противоположном смысле, хотя очень незначительно, потому что сжимаемость жидкостей весьма мала. Поэтому, нанеся на чертеж давления вверх, объемы вправо,

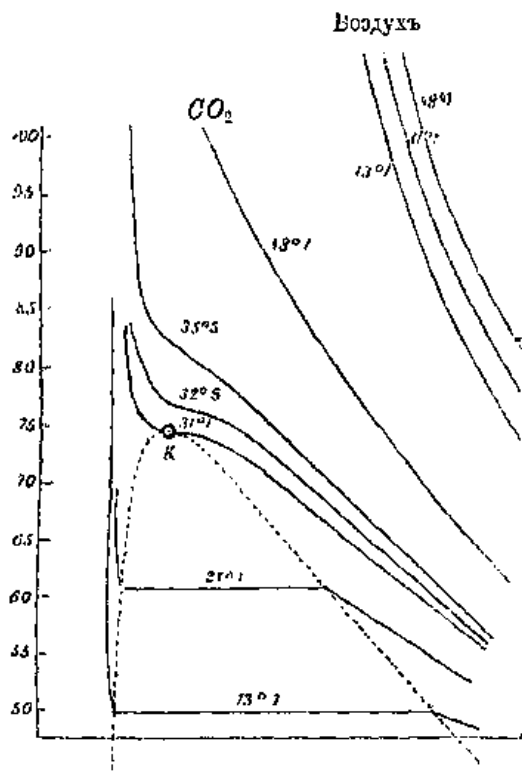


Рис. 98.

получаем почти вертикальную линию, потому что самым различным давлениям соответствуют приблизительно одинаковые объемы, лежащие почти как разрядки под другим. Вследствие незначительного увеличения объема при уменьшении давления, эта изотерма жидкости очень мало уклоняется вправо, если слѣдить за ней сверху вниз, т. е. по направлению уменьшающихся давлений. На рис. 98 линия, обозначенная 18,1° (слѣва), представляет такую изотерму жидкости.

При известном наименьшем давлении из жидкости начинает выделяться парь. Если теперь, увеличивая объем, попытаемся уменьшить давление еще дальше, то это не удастся; образуется больше пара и давление не изменяется (предполагая, что температура

постоянная). Линия, изображающая постоянное давление при изменяющемся объеме, на нашем чертежѣ является горизонтальной прямой. Следовательно, такая горизонтальная линия есть изотерма для состояній жидкости и пара, например, средняя часть линии 18,1° на рис. 98. При дальнейшем увеличении объема в результате испаряется вся жидкость; как только это наступило, давление снова уменьшается при дальнейшем увеличении объема, однако, в значительно меньшей степени, чѣм это было у жидкости. Образовавшийся парь приблизительно слѣдует закону Бойля $pv = const.$ и изотерма представлена отрезкомъ линии (рис. 18 на стр. 75) или гиперболой; это — правый конецъ линии 18,1° на рис. 98.

Если тѣ же самыя разсужденія приложить къ изотермѣ, лежащей при болѣе высокой температурѣ, то ранѣе сказанное можно повторить дословно. Разница только въ томъ, что, въ силу болѣе высокой температуры, объемы жидкости оказываются нѣсколько больше, нежели прежде при тѣхъ же самыхъ давленіяхъ; изотерма жидкости лежитъ, слѣдовательно, вправо отъ предыдущей. Затѣмъ паръ, вслѣдствіе повышенной температуры, появляется также при болѣе высокомъ давленіи; горизонтальная часть изотермы располагается, такимъ образомъ, выше прежней. Наконецъ, и жидкость сплошн превращается въ паръ уже при меньшемъ объемѣ. Дѣло въ томъ, что хотя, вслѣдствіе болѣе высокой температуры, паръ при данномъ давленіи имѣлъ бы меньшую плотность, однако, возрастаніе упругости пара, въ силу котораго объемъ уменьшается, оказывается гораздо большимъ и въ результатѣ получается значительное уменьшеніе объема пара. Такая изотерма для болѣе высокой температуры на рис. 98 обозначена $21,1^{\circ}$; на ней можно видѣть указанныя различія сравнительно съ ниже лежащей изотермой для $13,1^{\circ}$.

Теперь, чѣмъ выше взята температура, тѣмъ болѣе сближаются двѣ конечныя точки горизонтальныхъ прямыхъ, т.-е. тѣмъ меньше разнятся другъ отъ друга объемы или плотности жидкости и пара. На изотермѣ для $31^{\circ},1$, въ кониф-концовъ, обѣ сливаются въ одну точку *K*.

Значить, въ этой точкѣ *K* плотность жидкости и пара одинакова. Такъ какъ ея составъ и химическія свойства, кромѣ того, тождественны, то здѣсь оба состоянія вообще идентичны. Въ этой точкѣ, именно критической точкѣ, исчезаетъ, слѣдовательно, различіе между жидкостью и паромъ.

При еще болѣе высокихъ температурахъ изотермы, изъ которыхъ нѣкоторыя нанесены на чертежѣ, не имѣютъ болѣе горизонтальной средней части, но продолжаютъ непрерывно. Поэтому здѣсь невозможны болѣе явленія сосуществованія или превращенія въ паръ, и все измѣненія состоянія непрерывно переходятъ одно въ другое. Сначала близость критической точки еще сказывается въ изгибахъ изотермъ, какъ это очень ясно при $32,5^{\circ}$ и $35,5^{\circ}$; но при $48,1^{\circ}$ исчезаютъ даже изгибы и изотерма по существу не отличается болѣе отъ изотермы газа. Соответствующія изотермы для воздуха указаны на чертежѣ справа и вверху; онѣ показываютъ, что углекислота при соответствующихъ высокихъ давленіяхъ уклоняется еще отъ закона газовъ въ такомъ смыслѣ, что у нея объемы значительно меньше, чѣмъ у совершеннаго газа.

Поле, ограниченное кривой пунктирной линіей, въ которомъ проходятъ горизонтальныя отрѣзки, называется полемъ *гетерогенныхъ состояній*, потому что здѣсь оказывается двѣ фазы. Въ иныхъ случаяхъ вездѣ только одна фаза, на лѣвой сторонѣ — жидкость, на правой — паръ. Чертежъ показываетъ, что эти двѣ послѣднія области непрерывно сливаются выше критической точки. Другими словами, должна быть возможность превращать жидкость въ паръ или паръ въ жидкость безъ видимаго выдѣленія или безъ замѣтнаго перехода жидкости въ паръ и обратно.

Чтобы произвести это, сжимаютъ сначала угольный ангидридъ при низкой температурѣ, такъ чтобы онъ сплошн превратился въ жидкость.

Такимъ образомъ начинаютъ съ некоторой точки, лежащей влѣво отъ доли гетерогенныхъ состояній. Если теперь все время поддерживать достаточно высокое давленіе, чтобы оставаться въ этой области, и повышать температуру выше $31,1^{\circ}$, тогда все время мы остаемся влѣво отъ поля, но достигаемъ точки *K*. Если теперь уменьшать давленіе, въ то время какъ температура остается выше критической, то мы направляемся вдоль изотермы вправо. Оставаясь на ней, можно уменьшать давленіе какъ угодно, а также можно опять понижать температуру; пока мы будемъ избѣгать входить въ гетерогенное поле, угольный ангидридъ будетъ, несомнѣнно, *изообразнымъ*, въ чемъ особенно можно убѣдиться, доводя давленіе до одной атмосферы и открывая сосудъ.

Подобно тому, какъ путемъ, лежащимъ выше точки *K*, жидкость постепенно, безъ видимаго появленія пара, можетъ превращаться въ паръ или газъ, такъ же можно постепенно превратить газъ въ жидкость безъ замѣтнаго выдѣленія жидкости. Для этого требуется только повысить температуру выше критической и тогда можно сжимать газъ, не наблюдая превращенія въ жидкость. Выше давленія, принадлежащаго точкѣ *K*, или критическаго давленія, можно въ такомъ случаѣ понижать температуру ниже $31,1^{\circ}$. Если теперь уменьшить давленіе, то находимъ, что вещество оказывается въ жидкомъ видѣ.

Критическая точка *K* характеризуется тремя величинами, критической температурой или температурой изотермы, при которой жидкость и паръ идентичны, соответствующимъ давленіемъ и критическимъ объемомъ или критической плотностью. Двѣ послѣднія величины суть тѣ, которыя имѣютъ въ точкѣ *K* давленіе и объемъ, а также плотность. Онѣ получаются изъ чертежа, если отсчитать соответствующія разстоянія отъ осей давленія и объема. Такъ критическое давленіе угольнаго ангидрида равняется примѣрно 75 атм. Критическій объемъ относится къ какому-нибудь опредѣленному количеству вещества; для одного моля или 44 гр. угольнаго ангидрида онъ составляетъ 112 куб. сантиметровъ.

Каждому чистому веществу принадлежатъ три такіа критическія константы. Въ то время, какъ критическія температуры можно найти во всѣхъ областяхъ, отъ самыхъ низшихъ до самыхъ высшихъ, критическія давленія колеблются въ довольно узкихъ предѣлахъ, между 20 и 100 атм., и только въ совершенно исключительныхъ случаяхъ выходятъ изъ нихъ. Критическіе объемы для одного моля также не очень различны; они возрастаютъ, какъ и другія критическія константы, съ нормальнымъ вѣсомъ соответствующихъ веществъ и колеблются отъ 10 до нѣсколькихъ сотъ куб. сант.

Жидкая углекислота. Благодаря малому давленію, при которомъ можно получить жидкій угольный ангидридъ уже при обыкновенной температурѣ, это вещество въ настоящее время въ громадныхъ количествахъ продается въ жидкомъ видѣ. Для этой цѣли газъ нагнетается при охлажденіи въ чугунные цилиндры (рис. 37 на стр. 101), причемъ онъ переходитъ въ жидкое состояніе. Исходный матеріалъ, т.-е. углекислый газъ, встрѣчается въ различныхъ мѣстахъ въ громадныхъ количествахъ. Именно въ странахъ, гдѣ (прежде или теперь) наблюдается вулка-

ническая дѣятельность, часто появляются мощные токи чистой углекислоты, выдѣляющіеся изъ разщепленій земной коры и пригодные непосредственно для сжиженія. Въ Германіи именно имѣются такіа источники углекислоты въ Эйфелѣ.

Если жидкую углекислоту выпускать на воздухъ, то часть ея испаряется сейчасъ же. Отъ испаренія оставшая часть вѣсело охлаждается, что ея температура падаетъ ниже точки замерзанія, и она сгущается въ видѣ бѣлаго снѣга. Выпуская жидкость въ мѣшокъ изъ плотнаго матеріала, возможно отфильтровать „снѣгообразную углекислоту“, остающуюся въ мѣшкѣ, тогда какъ газообразная проходитъ черезъ ткань.

Эта твердая двуокись примѣняется, главнымъ образомъ, для полученія низкихъ температуръ. Ее смѣшиваютъ для этой цѣли съ эвромомъ, который при этой температурѣ остается еще жидкимъ, и такимъ образомъ, получаютъ жидкую кашку, температура которой лежитъ при -80° . Въ пространствѣ, по возможности разрѣженномъ, температура этой охладительной смѣси, вслѣдствіе усиленнаго испаренія, падаетъ до -100° .

Растворъ въ водѣ. Въ водѣ углекислота растворяется по закону Генри (стр. 266). Водный растворъ имѣетъ кислый и колющій вкусъ. Освѣжающій вкусъ воды источниковъ существеннымъ образомъ вызывается содержаніемъ углекислоты, которая въ большинствѣ естественныхъ водъ встрѣчается въ изобиліи. Она попадаетъ въ воду изъ почвы, гдѣ непрерывно образуется, благодаря медленному горѣнію органическихъ веществъ, подѣ влияніемъ кислорода воздуха. Такъ какъ насыщенію воды этимъ газомъ прѣсходитъ при болѣе низкой температурѣ, то такая вода становится болѣе частью перенасыщенной и газъ медленно образуетъ пузырьки на стѣнкахъ сосудовъ, когда они нагрѣваются при столбн на воздухѣ. Эта „игра“ воды, содержащей углекислоту, считается признакомъ искусной питьевой воды; понятно, что она не представляетъ никакой гарантіи противъ того, что въ водѣ нѣтъ другихъ вредныхъ веществъ.

Вода, въ которой растворены нѣсколько большихъ количества углекислоты, встрѣчается во многихъ мѣстахъ и употребляется въ качествѣ углекислой воды для лечебныхъ цѣлей и какъ напитокъ. Большия количества воды готовятъ, насыщая ее искусственно углекислотою подѣ давленіемъ двухъ, трехъ атмосферъ, и съ прибавленіемъ различныхъ солей употребляютъ для тѣхъ же самыхъ цѣлей.

Затѣмъ жидкости, содержащія углекислоту, получаютъ при броженіи сахаристыхъ веществъ. При этомъ процессѣ сахаръ распадается на спиртъ и углекислый газъ и въ нѣкоторыхъ изъ такого рода жидкостяхъ, напимѣръ, пивѣ и шипучемъ винѣ, броженіе ведутъ такимъ образомъ, что углекислота не выдѣляется, но въ большемъ или меньшемъ количествѣ остается растворенной въ жидкости.

Для приготовленія углекислыхъ жидкостей прежде газъ большей частью выдѣляли изъ природныхъ соединений, т.-е. карбонатовъ, съ помощью кислотъ. Въ настоящее время для этой цѣли пользуются преимущественно жидкой углекислотою, которая готовится фабричнымъ путемъ въ громадныхъ количествахъ и продается по очень дешевой цѣнѣ.

Угольная кислота. Растворъ углекислоты показывать слабо кислую реакцию; лакмусъ окрашивается не въ кирпично-красный, а въ вишнево-красный цвѣтъ. Впрочемъ, это зависитъ, въ сущности, отъ незначительной концентрации, которая достигается имъ водныхъ растворовъ газа при обыкновенномъ давленіи. Если же, применяя высокое давленіе, увеличить содержаніе, то получается растворъ, показывающій на лакмусъ такое обыкновенное кирпично-красное окрашиваніе.

Слѣдовательно, въ водномъ растворѣ есть кислота, и углекислый газъ слѣдуетъ представлять себѣ, какъ ангидридъ этой кислоты. Отношенія совершенно тѣ же, что у сернистой кислоты; формула угольной кислоты H_2CO_3 ; она крайне легко распадается на воду и ангидридъ CO_2 ; двуокись углерода или ангидридъ угольной кислоты.

Угольная кислота является кислотой двухосновной съ весьма слабо выраженными кислотными свойствами. Какъ вообще у двухосновныхъ кислотъ, она образуетъ два рода аніоновъ; однозначный HCO_3' и двухзначный CO_3'' . Такъ какъ уже процессъ $H_2CO_3 = H' + HCO_3'$ происходитъ лишь въ весьма незначительномъ размѣрѣ, то распаденіе второй степени $HCO_3' = H' + CO_3''$ въ большинствѣ случаевъ оказывается незамѣтно малымъ. Поэтому въ водномъ растворѣ преобладаетъ однозначный іонъ HCO_3' и этимъ обуславливается нѣкоторыя характерныя свойства карбонатовъ.

Углекислая соль или **карбонаты** большей частью трудно растворимы въ водѣ; лишь соли щелочныхъ металловъ составляютъ исключеніе и легко растворяются, причемъ показываютъ довольно сильныя основныя свойства, потому что, въ силу стремленія іона CO_3'' переходить съ водой въ іонъ HCO_3' ($CO_3'' + H_2O = HCO_3' + OH'$), образуется нѣкоторое количество гидроксидъ-іона, чѣмъ и обуславливается основная реакція. Отъ приближенія кислотъ всѣ карбонаты выдѣляютъ углекислый газъ; сначала образуется угольная кислота, которая въ водномъ растворѣ большей частью распадается на ангидридъ и воду: $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$. Такъ какъ угольная кислота, какъ только что указано, — весьма слабая кислота, то этотъ процессъ вызывается также другими слабыми кислотами, и на способность вытѣснять углекислый газъ изъ карбонатовъ можно указать почти что, какъ общій характерный признакъ кислотъ.

„Круговоротъ“ углерода. Угольная кислота и карбонаты встрѣчаются въ природѣ въ очень большихъ количествахъ. Воздухъ всегда содержитъ углекислый газъ, количество котораго нѣсколько измѣняется. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ нѣтъ спеціального источника этого газа, содержаніе его колеблется около $\frac{1}{2}$ тысячной по объему. Это количество увеличивается, вслѣдствіе дыханія организмовъ и различныхъ процессовъ горѣнія; къ этому присоединяется масса углекислоты, проходящей отъ вулканической дѣятельности.

Всѣ организмы покрываютъ нужной для ихъ жизнедѣятельности расходъ путемъ потребленія химической энергіи, которая, главнымъ образомъ, сводится къ энергіи окисленія углерода. Въ то время, какъ животныя и безцвѣтныя растенія могутъ окислять только готовые углеродистыя соединенія и жить на счетъ ихъ, зеленныя растенія могутъ

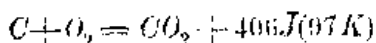
производитъ еще противоположный процессъ: они могутъ разлагать углекислоту на углеродъ (или его соединенія) и свободный кислородъ. Для этого требуется значительная затрата энергій, которую зеленые растенія получаютъ отъ лучистой энергій солнечнаго свѣта. Благодаря этому, они накапливаютъ не только энергію, въ которой нуждаются сами, но и доставляютъ также запасы энергій, потребляемые немнѣе остальными организмами въ процессѣ питанія. Путемъ окисленія углеродистой пищи приобрѣтаютъ жизненную энергію сначала травоядные животныя, а косвенно при посредствѣ ихъ и плотоядные.

При окисленіи, въ процессѣ дыханія, углеродъ въ формѣ углекислоты снова попадаетъ въ воздухъ; такимъ образомъ устанавливается „круговоротъ веществъ“, который обезпечиваетъ продолжительное взаимное сохраненіе растительнаго и животнаго царства. Между тѣмъ сохраненіе *углерода* для указанныхъ цѣлей не является собственно главной задачей, такъ какъ дѣло идетъ объ углеродѣ, только какъ о посредникѣ въ передачѣ *энергій*, которая имѣетъ болѣе существенное значеніе. Въ самомъ дѣлѣ, извѣстны нѣкоторые организмы, наиримѣръ, сѣро-бактерія, которая получаетъ химическую энергію не въ счетъ окисленія углеродистыхъ соединеній, а въ счетъ совершенно иныхъ химическихъ реакцій. Следовательно, есть организмы, которые не нуждаются въ углеродѣ для питанія; напротивъ, нельзя представить себѣ такой организмъ, который не нуждался бы въ свободной энергій для своей жизнедѣятельности.

Для энергій, насколько хватаетъ нашихъ знаній, подобнаго круговорота не существуетъ. Въ этомъ отношеніи дѣло идетъ скорѣе объ одностороннемъ потокѣ, который льется отъ солнца на землю и здѣсь отчасти потребляется растеніями, отчасти накапливается. Запасы, накопленные растеніями, въ дальнѣйшемъ потребляются въ наибольшей значительной части другими организмами, въ меньшей части сохраняются въ видѣ ископаемыхъ горючихъ веществъ и въ позднѣйшія времена служатъ важнѣйшими источниками энергій въ технической промышленности. У насъ нѣтъ ни одного доказательства въ пользу того, чтобы использованныя такимъ путемъ количества свободной, берущей начало отъ солнца, энергій снова могли бы сдѣлаться доступными, благодаря какому-нибудь процессу; опыты относительно процессовъ, совершающихся на землѣ, позволяютъ скорѣе съ большою вѣроятностью допустить, что такой обратный процессъ, соотвѣтствующій самопроизвольному поднятію воды вверхъ, оказывается невозможнымъ (стр. 131). Такимъ образомъ, для непрерывнаго существованія жизни особенно важно, чтобы возможно большая часть лучистой энергій солнца накапливалась въ формѣ химической энергій и чтобы возможно большая часть поверхности земли была покрыта зелеными растеніями. Какъ извѣстно, въ этомъ отношеніи возможны еще значительныя улучшенія.

Если принять во вниманіе, что, какъ выше указано, потребляемая промышленностью количества энергій, главнымъ образомъ (такъ какъ они добываются именно сжиганіемъ каменнаго угля или другихъ ископаемыхъ горючихъ веществъ), берутъ начало отъ химической энергій углерода, то становится понятно, что этотъ элементъ вмѣстѣ съ кислородомъ

называется, действительно, важнейшимъ носителемъ химической энергій, даже энергій вообще. Было бы неправильно называть такимъ носителемъ одинъ углеродъ. Нигдебывающая часть энергій освобождается лишь при горѣніи, т.-е. когда углеродъ соединяется съ кислородомъ, а потому нельзя утверждать, что энергій заключалась только въ одномъ или только въ другомъ элементѣ. Иными словами, дѣло идетъ объ уравненіи энергій:



и для этого уравненія каждый изъ его членовъ имѣетъ одинаковую важность. Мы односторонне смотримъ на углеродъ, какъ носитель энергій, потому что въ воздухѣ имѣемъ много свободного кислорода и поэтому его не приходится спеціально добывать или покупать. Если бы растений выдѣляли кислородъ не въ газообразномъ видѣ, но въ формѣ какого-нибудь твердаго, богатаго кислородомъ соединенія, то онъ былъ бы необходимъ для сохраненія жизни и нагрѣванія паровыхъ машинъ точно такъ же, какъ и твердая углеродистыя соединенія; его также пошарили бы остальные животныя, а люди, кромѣ того, собирали бы и продавали.

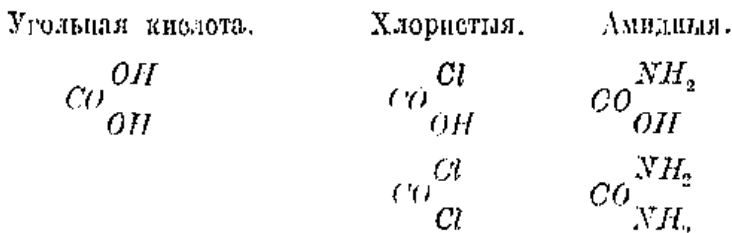
Соединительный вѣсъ углерода можно опредѣлить, сжигая его въ углекислый газъ. Последній можно вполне улавливать концентрированнымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра и зачѣмъ взвѣшивать; такимъ образомъ, зная вѣсъ углерода и взвѣсившия кали-ангидратъ до и послѣ опыта, опредѣляютъ, сколько получилось при горѣніи углекислоты, и по разности, сколько связалось кислорода съ углеродомъ. Такимъ путемъ были изслѣдованы какъ чистый аморфный уголь, такъ и графитъ и алмазъ; всѣ три дали въ точности одно и то же отношеніе, такъ что различныя количества энергій, имѣющіяся въ различныхъ формахъ углерода, не имѣютъ никакого вліянія на соединительный вѣсъ. Въ результате оказалось, что съ двумя соединительными вѣсами (= 32) кислорода соединяется ровно 12,00 углерода, такъ что $C = 12,00$.

Опредѣленіе углекислоты. Хотя углекислота при раствореніи въ водѣ даетъ лишь весьма слабо кислые растворы, однако, съ основаніями въ растворѣ она очень легко образуетъ соли и поэтому такими растворами быстро и вполне поглощается. Этимъ пользуются для открытія и измѣренія (напримѣръ, въ воздухѣ) углекислоты, причемъ берутъ основанія, которыя образуютъ нерастворимыя карбонаты. Чаще всего для этой цѣли служитъ растворъ извести или гидрата окиси кальція $Ca(OH)_2$, дающій съ двухосновной угольной кислотой соль $CaCO_3$ или углекислый кальцій. Онъ осаждается изъ раствора въ видѣ бѣлаго порошка и позволяетъ открывать самыя незначительныя количества углекислоты.

Для качественного открытія довольствуются полученіемъ названнаго бѣлаго порошка. Если нужно опредѣлить количественно, тогда берутъ измѣренный объемъ раствора извести (известковой воды), содержаніе которой установлено титрованіемъ какой-либо кислотой (стр. 185), послѣ реакціи даютъ осѣсть образовавшемуся осадку и въ измѣренной части прозрачной жидкости опредѣляютъ оставшееся количество извести; разность показываетъ, сколько было поглощено углекислоты.

Производная угольной кислоты. Хотя сама угольная кислота неустойчива, однако, существует не только весьма большое число солей ее, но и соединений, которые получаются путем замещения ее гидроксильных; в особенности известны и отчасти имеют очень важное значение хлористые и амидные производные.

Если написать угольную кислоту в форме гидроксильного соединения, то, благодаря двум гидроксильным, возможны два хлористых и два амидных производных совершенно так же, как мы видели это у серной кислоты (стр. 395). Схематически получаются следующие соединения:



Все эти вещества известны.

Хлорид углерода, COCl_2 , или *хлористый карбонил* (остаток CO называется карбонилем) получается непосредственно из окиси углерода (стр. 381) и хлора, если оба эти газа смешать в равных объемах и выставить на солнечный свет. В этом случае, как и во многих других, под влиянием света хлор действует значительно быстрее. Отсюда берет начало самое название хлористого карбонила „фосген“. Но так как соединение происходит и в темноте, то здесь дело не в достижении, как можно думать, необходимой энергии, аналогично восстановлению углекислоты в зеленых растениях (стр. 377), но только в простом ускорении: свет действует каталитически.

При отсутствии солнечного света можно пользоваться в качестве катализатора также углем; особенно при пропускании смеси газов через животный уголь также происходит соединение.

Реакция совершается по формуле $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$; следовательно, соединяются равные объемы каждой из двух составных частей, давая один объем соединения.

Хлорид углерода представляет безцветный, с сильным запахом газ, который легко может быть сжижен охлаждающей смесью; под атмосферным давлением он кипит при $+8^\circ$.

С химической стороны хлористый карбонил относится как настоящий хлор-ангидрид кислоты. Водой разлагается на углекислоту и хлористый водород, аммиаком — на хлористый аммоний и амид угольной кислоты (см. ниже).

Первое хлористое производное угольной кислоты или хлоро-угольная кислота, ClCOOH , обыкновенно называется хлор-муравьиной кислотой, так как соответствующее водородное соединение, т. е. одноосновная кислота HCOOH , называется муравьиной кислотой. В сво-

одною состояніи это производное неизвѣстно, но только какъ составная часть болѣе сложныхъ соединеній, относящихся къ органической химіи, и поэтому здѣсь не подлежитъ подробному описанію.

Амиды угольной кислоты. При дѣйствіи амміака на хлористый карбонильный получается амидъ угольной кислоты по общей реакціи: $COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. Обрабатывая виннымъ спиртомъ, въ которомъ амидъ растворяется, тогда какъ хлористый аммоній нерастворимъ, можно раздѣлить оба вещества, и получается амидъ угольной кислоты или карбамидъ въ формѣ бѣлыхъ легко растворимыхъ въ водѣ кристалловъ, которые имѣютъ ослизжающій и горьколатый вкусъ; водный растворъ карбамида не проводитъ электрическаго тока, т. е. не представляетъ собой соли.

То же самое вещество образуется въ тѣлѣ млекопитающихъ, въ особенности плотоядныхъ, какъ конечный продуктъ превращенія азота, и оставляется организмъ въ растворенномъ состояніи въ жидкихъ испраженіяхъ, въ формѣ мочи. Изъ мочи плотоядныхъ оно прямо выкристаллизовывается большей частью послѣ выпариванія; изъ мочи всеядныхъ животныхъ, особенно человека, она не можетъ быть добыта такимъ простымъ путемъ, потому что другія, одновременно присутствующія вещества затрудняютъ его кристаллизацию. Въ такомъ случаѣ къ выпаренной жидкости прибавляютъ крѣпкой азотной кислоты; образуется трудно растворимое соединеніе, которое выкристаллизовывается и изъ котораго вещество легко можетъ быть выдѣлено, если азотную кислоту съ помощью какого-нибудь основанія превратить въ соль. Благодаря такому происхожденію, соединеніе обыкновенно называется *мочевиною*.

Какъ амидъ угольной кислоты, мочевины обладаетъ свойствомъ, помощью воды, переходить въ амміачную соль угольной кислоты: $CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$. При обыкновенной температурѣ это превращеніе крайне медленно, но при 100° водный растворъ мочевины выдѣляетъ уже замѣтныя количества углекислаго аммонія, и если прибавить кислоты, то превращеніе совершается еще быстрѣе, причемъ выдѣляется угольная кислота и соответствующая амміачная соль остается въ растворѣ. Подобнымъ образомъ дѣйствуютъ сильныя основанія. Въ гниющей мочѣ находятся ферменты, которые выдѣляются бактеріями и которые ускоряютъ это поглощеніе воды мочевиной даже въ нейтральномъ растворѣ. Иногда такіе ферменты развиваются и въ мочевомъ пузырьѣ у живого организма; получающійся тогда углекислый аммоній дѣйствуетъ раздражающимъ образомъ на организмъ и можетъ вызывать весьма тяжелыя заболѣванія.

Благодаря нахожденію мочевины въ тѣлѣ животныхъ, ее отнесли къ органическимъ соединеніямъ еще раньше, чѣмъ было открыто ея простое отношеніе къ угольной кислотѣ. Такъ какъ прежде существовалъ взглядъ, что органическія соединенія получаются при содѣйствіи особенной жизненной силы, и допускали, что дѣйствія этой силы нельзя вызвать внѣ организма, поэтому возбуждало большой интересъ, когда въ 1828 г. Вёлеръ открылъ способъ искусственнаго приготовленія мочевины; этотъ способъ состоитъ въ превращеніи, которое претерпѣваетъ амміачная соль циановой кислоты въ водномъ растворѣ (см. ниже).

За этимъ первымъ „синтезомъ“ одного органическаго соединенія позднѣе послѣдовало много другихъ, и хотя далеко не все соединенія, встрѣчающіяся въ животныхъ и растеніяхъ, могутъ быть приготовлены въ настоящее время искусственнымъ путемъ, однако, при работахъ въ этомъ направленіи не встрѣчается фактовъ, которые дѣлали бы невѣроятнымъ, что при болѣе детальномъ изслѣдованіи окажется возможнымъ приготовить искусственно все составныя части организма.

Другой амидъ угольной кислоты имѣетъ формулу $CO \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix}$; это, слѣдовательно, кислота и называется *карбаминовой кислотой*.

Карбаминовая кислота сама по себѣ неизвѣстна. Ея соли получаютъ при взаимодействіи амміака и углекислоты въ присутствіи оснований. Такъ получается кальціева соль, если гидратъ окиси кальція обработать амміакомъ и въ смѣсь пропускать углекислый газъ. Такъ какъ карбаминовокислый кальцій, $Ca(OCONH_2)$, растворимъ въ водѣ, а углекислый кальцій нерастворимъ, то образованіе растворимой кальціевой соли при указанныхъ условіяхъ доказываетъ полученіе новой соли.

Амміачная соль карбаминовой кислоты получается въ видѣ бѣлой кристаллической массы при смѣшиваніи амміака и углекислага газа. Это можетъ происходить или непосредственно между обоими газами, или же, что удобнѣе для приготовленія, можно пропускать газы въ безводный винный спиртъ, гдѣ скоро выдѣляется нерастворимый въ спирту карбаминовокислый аммоній.

Составъ соли соответственно формулѣ кислоты опредѣляется NH_4OCONH_2 . Въ суммарной формулѣ оказывается $CO_2N_2H_6$, т.-е. сумма одного моля углекислоты и двухъ молей амміака. Это объясняетъ, что соль можетъ получаться непосредственно черезъ взаимодействие обоихъ газовъ.

Сами по себѣ соли карбаминовой кислоты довольно постоянны даже въ водномъ растворѣ, именно когда растворъ имѣетъ щелочную реакцію. Но если кислотность подкислить, то получается аммонійная соль и углекислота освобождается. Процессъ выражается уравненіемъ $HCOONH_2 = NH_3 + CO_2$, которое показываетъ, что карбаминовая кислота непосредственно можетъ переходить въ амміакъ и углекислоту.

Окись углерода. Если сжигать уголь при недостаточномъ доступѣ воздуха, то образуется газъ, который можетъ горѣть на воздухѣ характернымъ синимъ пламенемъ, давая углекислоту. Явленіе очень легко видѣть при горѣннн угля. Когда сгорѣли въ большинствѣ случаевъ имѣющіяся водородныя соединенія и уголь совершенно раскалился, то нижній слой его, лежащій на колосникахъ и соприкасающійся съ воздухомъ, сгораетъ въ углекислый газъ; но послѣдній, проходя черезъ выше лежащій раскаленный слой угля, восстанавливается по уравненію $CO_2 + C = 2CO$, давая соединеніе CO , т.-е. горючій газъ. На поверхности раскаленного слоя, гдѣ снова имѣется обильный доступъ воздуха, газъ сгораетъ опять въ углекислоту и производитъ упомянутое синее пламя.

Такимъ образомъ, это соединеніе можно получить, если черезъ сильно накаленный уголь пропускать углекислый газъ. Такъ какъ при

этомъ процессѣ поглощается много теплоты, то ее нужно доставлять извнѣ, т. е. сильно накалывать трубку. При пропускании газа черезъ растворъ ѣдкого натра оставшаяся неразложившейся двуокись углерода поглощается и остатокъ представляеть чистую окись углерода.

Окись углерода—безцвѣтный газъ; нормальный ѣкъ ее 28 и, следовательно, формула должна быть CO . Ыя плотность равняется плотности азота и, кромѣ того, близко совпадаетъ также большинство физическихъ свойствъ обоихъ газовъ, имѣющихъ одинаковую плотность. Таковы критическія величины:

	Окись углерода.	Азотъ.
Критическая температура	—140°	—146°
Критическое давленіе	36 атм.	35 атм.
Критическій молекулярный объемъ	—	103 куб. сант.

Растворимость въ водѣ у обоихъ газовъ одинаково незначительна.

Изъ числа особенныхъ свойствъ окиси углерода слѣдуетъ упомянуть ея ядовитость, которая при нѣкоторыхъ обоготельствахъ дѣлаеть газъ весьма опаснымъ веществомъ. Эта ядовитость основывается на томъ, что газъ можетъ соединиться въ очень твердое соединеніе съ красящимъ веществомъ красныхъ кровяныхъ шариковъ, т. е. гемоглобиномъ. А гемоглобинъ имѣеть функцію поглощать вдыхаемый въ легкія кислородъ и разносить по кровеноснымъ сосудамъ въ остальные области тѣла, гдѣ, благодаря окислительному дѣйствію на различныя ткани и ихъ составныя части, поддерживаетъ жизнедѣятельность. Если теперь гемоглобинъ соединится съ окисью углерода, то онъ становится неспособнымъ поглощать кислородъ, и въ результатъ получаются совершенно тѣ же самыя дѣйствія, какъ и отъ удушенія.

Такия отравленія окисью углерода легко наступаютъ въ томъ случаѣ, когда оставляють горѣть уголь въ печи, не имѣющей достаточной тяги, или же если закрыть эту тягу. Ежегодно получаютъ отравленія такого рода, благодаря слишкомъ раннему закрыванію печныхъ вьюшекъ. Далѣе, другой случай для отравленія окисью углерода представляеть обыкновенный свѣтильный газъ, въ среднемъ содержащій 0,1 окиси углерода по объему. Нѣкоторые сорта газа, получаемые дѣйствіемъ водяного пара на раскаленный уголь (водяной газъ), содержатъ еще гораздо больше окиси углерода и поэтому не безопасны для повседневнаго употребленія.

* Присутствіе окиси углерода можно узнать благодаря тому, что она очень легко поглощается гемоглобиномъ. Если пропускать изслѣдуемый газъ черезъ растворъ кровяного пигмента, то въ присутствіи окиси углерода въ спектрѣ поглощенія пигмента оказываются двѣ характерныя полосы, которыя, правда, по виду походять на полосы, получающіяся отъ кислорода; ихъ можно отличить по тому, что послѣ прибавленія веществъ, связывающихъ кислородъ (например, сѣрнистаго натрия) онѣ не исчезаютъ, какъ это бываетъ съ полосами, получаемыми отъ кислорода.

Окись углерода сгораетъ въ кислородъ, давая углекислый газъ по формулѣ $2CO + O_2 = 2CO_2$. Такимъ образомъ, два объема окиси углерода соединяются съ однимъ объемомъ кислорода, давая два объема

углекислого газа, и въ этомъ смыслѣ отношенія вполне аналогичны отношеніямъ гремучаго газа. Окись углерода также дастъ съ кислородомъ или воздухомъ взрывчатую смѣсь, которая, впрочемъ, сгораетъ гораздо менѣе энергично, чѣмъ извѣстный гремучій газъ.

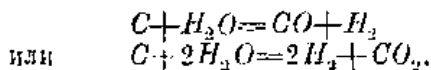
Это не значитъ, какъ можно было бы думать, отъ меньшаго выдѣленія тепла; напротивъ, въ обоихъ случаяхъ теплоты горѣнія почти въ точности одинаковы, причемъ для одного моля окиси углерода теплота горѣнія составляетъ 284*J*, для одного моля водорода 286*J*. Причина лежитъ въ томъ, что *скорость*, съ которой развивается процессъ горѣнія, въ окиси углерода гораздо меньше, чѣмъ въ гремучемъ газѣ.

Эта скорость значительно возрастаетъ отъ присутствія слѣдовъ водяного пара; въ тщательно высушенной фосфорнымъ ангидридомъ окиси углерода съ кислородомъ скорость такъ мала, что электрической искрой не удастся вызвать воспламененія; совершенно сухая смѣсь неспособна горѣть. Если же смѣсь нагрѣть извѣзъ, то соединеніе преходитъ.

* То же самое дѣйствіе сказывается въ томъ, что струя окиси углерода въ обыкновенномъ влажномъ воздухѣ горитъ извѣстнымъ синимъ пламенемъ, но это пламя гаснетъ, если перенести его въ сухой кислородъ, тогда какъ во влажномъ продолжаетъ горѣть.

* Всѣ эти дѣйствія принадлежатъ къ числу каталитическихъ; высказываемое по этому случаю предположеніе, что образуются промежуточные продукты съ водой, не доказано; можетъ быть, оно и правильно, но прежде всего это нисколько не разъясняетъ самаго явленія.

Водяной газъ. Значительныя преимущества газообразнаго горючаго матеріала въ смыслѣ полноты горѣнія и регулированія пламени подали поводъ къ многочисленнымъ попыткамъ готовить газообразный матеріалъ изъ твердаго каменнаго или бурого угля съ возможно малой потерей. Какъ весьма замалчивую реакцію, представляютъ при этомъ дѣйствіе водяного пара на уголь, которое, смотря по условіямъ, соответствуетъ одному изъ двухъ уравненій:



Въ первомъ случаѣ уголь и водяной паръ превращаются въ окись углерода и водородъ, въ другомъ—въ углекислый газъ и водородъ. Изъ двухъ процессовъ первый преобладаетъ при высокой температурѣ, тогда какъ другому благоприятствуетъ пониженіе температуры.

Ни та, ни другая реакція не можетъ идти самостоятельно, потому что обѣ связаны съ поглощеніемъ тепла, которое составляетъ въ первой реакціи 133*J*, въ другой 91*J*. Такимъ образомъ, для этого нужно обезпечить въ какой-нибудь формѣ доставку потребной энергіи. Это совершается такимъ образомъ, что уголь сначала доводятъ до высокой температуры сжиганіемъ, вдувая воздухъ, и потомъ пропускаютъ водяной паръ; если затѣмъ снова температура настолько понижается, что реакція могла бы прекратиться, то снова вдувается воздухъ, а процессы попеременно повторяются. При этомъ нужно позабо-

тысячи о томъ, чтобы получающаяся отъ горѣнія смесь углекислоты и азота не смѣшивалась съ горючими газомъ, производимымъ въ другой періодъ (это достигается измѣненіемъ направленія газа въ трубахъ).

Другой приемъ состоитъ въ томъ, что водяной паръ смѣшиваютъ съ такимъ количествомъ воздуха, сколько требуется для поддержанія температуры. Производство, такимъ образомъ, оказывается непрерывнымъ и, слѣдовательно, оно гораздо проще, но производимый газъ имѣеть тотъ недостатокъ, что содержитъ довольно много примѣей углекислаго газа и азота, и поэтому не позволяетъ получать такихъ высокихъ температуръ, какъ чистый „водяной газъ“.

Благодаря сильной ядовитости окиси углерода, рациональнѣе всего выпаривать такой газъ, который содержитъ бы возможно малое количество ея и соответственно больше водорода. Это равносильно производству при возможно низкой температурѣ.

Муравьиная кислота. Окись углерода можно разсматривать, какъ ангидридъ кислоты $CO + H_2O = HCOOH$, которая называется *муравьиной кислотой*, потому что впервые она была найдена въ кислотѣ сока, выдѣляемомъ муравьями въ цѣляхъ защиты. Однако, при смѣшиваніи окиси углерода съ водой, не образуется замѣтныхъ количествъ муравьиной кислоты. Но хорошо получается муравьинокислый натръ, если окись углерода пропускать черезъ слабо нагрѣтый вѣкій натръ. Реакція такова: $CO + NaOH = HCOONa$.

На основаніи этой формулы натровой соли, муравьиная кислота оказывается кислотой одноосновной, несмотря на то, что она заключаетъ въ себѣ два соединительныхъ вѣса водорода. Одинъ изъ нихъ не можетъ замѣщаться металлами, другой, напротивъ, замѣщается очень легко. Муравьиную кислоту еще нельзя назвать кислотой средней силы, но она уже въ значительной степени приближается къ этому классу кислотъ.

Изъ натровой соли перегонкой съ сѣрной кислотой легко получить свободную муравьиную кислоту. Ее нѣсколько трудно освободить отъ послѣднихъ слѣдовъ воды, потому что при этомъ она легко распадается снова на воду и окись углерода. Удобнѣе всего это достигается частичнымъ замораживаніемъ довольно концентрированной кислоты; въ такомъ случаѣ выкристаллизовывается безводная кислота и въ остаткѣ остается болѣе водянистый маточный растворъ. Въ чистомъ состояніи муравьиная кислота плавится при $8,6^\circ$; при обыкновенной температурѣ она представляетъ безцвѣтную, съ рѣзкимъ запахомъ и вѣдную жидкость, растворимую въ водѣ во всѣхъ пропорціяхъ и имѣющую сильно кислую реакцію. Съ основаніями, соответственно металлами, она образуетъ соли, большей частью растворимыя въ водѣ, окислителями она легко окисляетъ въ углекислоту: $HCOOH + O = CO_2 + H_2O$. Поэтому на цѣлоторыхъ вещества она дѣйствуетъ, какъ восстановительное средство и выдѣляетъ изъ солей металлы особенно благородные, какъ золото и платина, а также серебро и ртуть.

Обыкновенно муравьиную кислоту причисляютъ къ органическимъ кислотамъ, такъ какъ она составляетъ начальный членъ большого ряда сходныхъ кислотъ, которыя отличаются отъ нея тѣмъ, что не іонизи-

рованный водородъ замѣщенъ группой C_nH_{2n+1} (n кѣлое число), следовательно, въ простѣйшемъ случаѣ CH_4 . Кислота, получающаяся изъ муравьиной кислоты, когда на мѣсто водорода вступаетъ CH_3 , называется *уксусной кислотой*; она имѣетъ составъ $CH_3 \cdot COOH = HC_2O_2H_3$ и является одноосновной, подобно муравьиной. Такъ какъ уксусная кислота весьма легко образуется изъ различныхъ органическихъ веществъ, то оказывается одной изъ наиболее давно известныхъ кислотъ.

Уксусная кислота. По свойствамъ она походитъ на муравьиную кислоту, только не имѣетъ ея возстановляющихъ свойствъ, и чрезвычайно устойчива по отношенію къ окислительнымъ средствамъ. Она представляетъ собой безцвѣтную жидкость, затвердѣвающую при $17,5^\circ$ (если избѣгать переохлажденія) и называемую ледяной кислотой. Съ водой она смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, давая растворы кислаго вкуса. Приблизительно 3% растворъ находитъ примѣненіе въ домашнемъ обиходѣ подъ названіемъ уксуса. Въ лабораторіи также пользуются во многихъ случаяхъ уксусной кислотой, если требуется имѣть кислоту болѣе слабую, чѣмъ минеральная соляная или серная, но при этомъ все же съ ясно выраженнымъ кислымъ характеромъ и не легко подвергающуюся химическимъ измѣненіямъ.

Водородныя соединенія углерода. Число соединеній, которыя углеродъ образуетъ съ водородомъ, оказывается чрезвычайно велико. Изученіе ихъ составляетъ предметъ органической химіи, а здѣсь можно указать лишь немногія изъ наиболее важныхъ соединеній этой группы и разсмотрѣть ихъ отношенія къ другимъ простымъ соединеніямъ углерода.

Наиболѣе простое изъ всѣхъ веществъ этой группы CH_4 называется по мѣсту своего нахождения болотнымъ или рудничнымъ газомъ; его систематическое названіе—*метанъ*. Онъ представляетъ составную часть тѣхъ газовъ, которые выдѣляются изъ тлѣющихъ древесныхъ массъ на днѣ стоячихъ водоемовъ. Иногда этотъ газъ находится въ залежахъ бурого и каменнаго угля; онъ заключенъ въ пустотахъ большей частью подъ нѣкоторымъ давленіемъ и выдѣляется при облаженіяхъ, получающихся отъ выработки угля. Названіе метанъ происходитъ отъ той связи, которую газъ имѣетъ съ метиловымъ алкоголемъ (см. ниже) или древеснымъ спиртомъ.

Метанъ представляетъ собой газъ безъ цвѣта и запаха съ нормальными весомъ 16, водой мало поглощается и по своимъ свойствамъ весьма близко подходитъ къ простымъ газамъ—азоту и водороду. Онъ горитъ слабо свѣтящимъ пламенемъ и съ кислородомъ или воздухомъ образуетъ взрывчатую смѣсь или гремучій газъ. Въ угольныхъ шахтахъ легко получаются такія смѣси, причиняющая громадный вредъ, если, въ силу какого-либо обстоятельства, онѣ воспламеняются.

Изъ уравненія горѣнія $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ выходитъ, что одинъ объемъ метана требуетъ для своего горѣнія два объема кислорода, следовательно, десять объемовъ воздуха. Для того, чтобы смѣсь оставалась взрывчатой, она должна содержать на одинъ объемъ метана не менѣе 6 и не болѣе 14 объемовъ воздуха. Смѣси, лежація внѣ этихъ предѣ-

ловь, хотя и можно, нагревая, заставить реагировать, но онъ уже больше не взрываетъ, потому что пламя гаснетъ, если даже въ какомъ-нибудь мѣстѣ произвѣсти воспламенение.

* Дело въ томъ, что воспламенение въ смѣси кислорода и горючаго газа распространяется съ весьма различными скоростями, которыя въ значительной степени зависятъ отъ природы газовъ и ихъ отношенія къ смѣси. Вообще распространение воспламененія зависитъ отъ теплоты, выделяющейся при горѣннн. Если ея достаточно для нагреванія соседнихъ негорѣвшихъ массъ до температуры, при которой онѣ могутъ горѣть, тогда процессъ продолжается отъ одного пункта къ другому и въ результатѣ получается быстрое (со взрывомъ) соединеніе. Но при избыткѣ одного газа или отъ приближенія посторонняго производимой въ единицу времени теплоты не хватаетъ больше для покрытія потерь, происходящихъ отъ охлажденія стѣнокъ сосуда, лученспусканія и т. д.; тогда температура должна понизиться, скорость уменьшается, температура падаетъ еще больше и процессъ останавливается. Слѣдовательно, каждую взрывчатую смѣсь газовъ другими примѣсями можно довести до предѣла воспламеняемости и еще дальѣе. На самомъ дѣлѣ такъ и бываетъ. Впрочемъ, влияние различныхъ газовъ связано не только съ ихъ теплоемкостью, какъ можно было бы думать на основаніи сказаннаго, но и съ ихъ природой. Это ясно изъ того, что примѣси, помимо температуры, дѣйствуютъ еще на скорость реакціи. Такъ какъ горѣніе со взрывомъ обуславливается какъ одной, такъ и другой величиной, то ни одна изъ нихъ не можетъ въ отдельности служить мѣриломъ для предѣла воспламененія.

Производныя метана. Изъ метана получается путемъ замѣщенія водорода очень много соединений. Другими словами, есть соединения, въ которыхъ одинъ или нѣсколько водородовъ метана замѣщены другими элементами или группами элементовъ. Такая взаимная связь имѣетъ очень широкое значеніе у соединений углерода или органическихъ соединений, и можно построить полную систему всѣхъ органическихъ веществъ, представляя при этомъ, что они произошли одно изъ другого путемъ замѣщенія.

Процессы, о которыхъ мы говоримъ, нужно отличать отъ процесса образованія солей, при которомъ также замѣщается водородъ. Но если далеко не всякій водородъ кислотъ способенъ замѣщаться, то въ органическихъ соединенияхъ замѣщается всякій водородъ; затѣмъ кислотный водородъ можетъ быть замѣщенъ лишь металлами или металло-подобными группами, а водородъ органическихъ соединений замѣщается самыми различными элементами или группами. Наконецъ, получаются соединения въ органической химіи не представляютъ собой солей, т. е. недиссоциирующихъ или индифферентныхъ соединенія. Понятно, этимъ не исключается возможность, что и органическія вещества бываютъ кислотами, основаниями и солями, но ихъ происхожденіе и превращеніе слѣдуютъ тѣмъ же самымъ законамъ, какъ и въ области неорганической химіи. У нихъ возможны оба рода процессовъ: образованіе солей и замѣщеніе, которые приводятъ къ соответствующимъ различнымъ продуктамъ.

Такимъ образомъ, напримеръ, дѣйствіемъ хлора на метанъ (подъ вліяніемъ солнечнаго свѣта) получаютъ послѣдовательно четыре соединенія:

хлористый метилъ	CH_3Cl
хлористый метиленъ	CH_2Cl_2
хлороформъ	$CHCl_3$
четыреххлористый углеродъ	CCl_4

Все эти вещества произошли отъ метана путемъ послѣдовательнаго замѣщенія водорода хлоромъ. Далѣе, все они оказываются indifferentными веществами, т.-е. не имѣютъ характера солей. Ихъ свойства постепенно измѣняются съ возрастаніемъ содержанія хлора, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы:

	Плотность.	Точка кипѣнія.
хлористый метилъ	0,9523	-23,7°
хлористый метиленъ	1,3778	41,6
хлороформъ	1,5264	61,2
четыреххлористый углеродъ	1,6320	76,7.

Все эти вещества мало растворимы въ водѣ: растворы не даютъ реакціи хлора-іона, т.-е. остаются прозрачными отъ прибавленія растворовъ серебра. Ни растворы, ни чистыя вещества не проводятъ электрическаго тока.

Вполнѣ сходны бромистыя и іодистыя производныя метана; ихъ свойства также измѣняются постепенно съ увеличеніемъ содержанія галогеновъ. Съ другой стороны, если расположить въ рядъ соответствующія хлористыя, бромистыя и іодистыя соединенія, то наблюдается подобная же послѣдовательность свойствъ. Слѣдующая таблица доказываетъ это относительно плотностей:

	Хлоръ.	Брома.	Іода.
одно-замѣщенный	0,952	1,664	2,199
двух- "	1,378	2,084	3,342
трех- "	1,526	2,900	4,008
четырех- "	1,632	—	4,32.

Радикалы. Если обратимъ вниманіе на только-что рассмотрѣнные соединенія CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ и CCl_4 , то формально ихъ можно принять за хлористыя соединенія группъ CH_4 , CH_3 , CH_2 и CH . Изъ нихъ первая связана съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ хлора, вторая — съ двумя, остальныя — съ тремя и четырьмя. Подобно тому, какъ мы назвали двухзначнымъ металлъ, который можетъ связываться съ двумя соединительными вѣсами хлора, мы будемъ называть группы CH_2 — двухзначной, CH — трехзначной; въ этомъ смыслѣ углеродъ четырехзначенъ.

Весьма замѣчательно, что водородъ и галогены не даютъ другихъ соединеній съ углеродомъ, кромѣ указанныхъ, развѣ только въ нихъ содержится одинъ соединительный вѣсъ этого элемента. Другими словами углеродъ во всехъ этихъ соединеніяхъ является четырехзначнымъ, потому что всегда число соединительныхъ вѣсовъ водорода и галогена въ суммѣ равно четыремъ.

Съ другой стороны, группу CH_3 можно разсматривать, какъ однозначную, потому что она еще можетъ присоединять одинъ соединительный вѣсь водорода или галогена; сама по себѣ она не существуетъ. Равнымъ образомъ группа CH_2 —двухзначна и т. д.

Однозначная группа CH_3 называется *метиломъ*, двухзначная CH_2 *метиленомъ*, трехзначная CH —*метиномъ*.

Изъ этихъ группъ или радикаловъ первая самая важная, потому что она даетъ очень много производныхъ. Такія производныя получаются не только замѣщеніемъ водорода другими элементами, какъ галогены, но и однозначными радикалами, какъ гидроксилъ или амидъ. Такихъ радикаловъ имѣется очень много, потому что всякое соединеніе, теряя одинъ соединительный вѣсь водорода или другого однозначнаго элемента, можетъ переходить въ однозначный радикалъ.

Метиловый алкоголь. Среди этихъ соединеній однимъ изъ наиболѣе важныхъ является соединеніе съ гидроксиломъ, $CH_3.OH$, такъ называемый *метиловый алкоголь*. Названіе алкоголь обозначало прежде одинъ виный спиртъ, т.-е. летучую составную часть хмельныхъ напитковъ. Позднѣе оно сдѣлалось названіемъ класса, и алкоголями называютъ вообще гидроксильныя соединенія углеводородныхъ радикаловъ.

Метиловый алкоголь получается вмѣстѣ съ другими летучими веществами при сухой перегонкѣ, т.-е. нагреваніи дровъ. Путемъ дробной дестилляціи онъ выдѣляется изъ смѣси и въ чистомъ состояніи оказывается безцвѣтной, съ слабымъ запахомъ жидкостью, которая имѣетъ плотность 0,796, можетъ горѣть и во всѣхъ пропорціяхъ растворяется въ водѣ. Точка кипѣнія 66° .

Метиловый алкоголь является типомъ *алкоголей*. Это—индифферентныя жидкости, т.-е. не показывающія съ растительными красками ни кнелой, ни основной реакціи; водные растворы алкоголей замѣтно не проводятъ электрическаго тока и, следовательно, не распадутся на іоны. При смѣшиваніи съ кислотами моментальнаго соединенія не происходитъ; но при продолжительномъ взаимодействіи обнаруживается медленная реакція, аналогичная образованію солей. Такъ, изъ метиловаго алкоголя и соляной кислоты получается хлористый метиль (стр. 387) и вода, и соответствующее уравненіе реакціи $CH_3(OH) + HCl = CH_3Cl + H_2O$ походитъ на образованіе соли, причемъ метиль CH_3 играетъ роль катиона.

Между тѣмъ получающійся продуктъ, хлористый метиль, не соль въ обыкновенномъ смыслѣ. Какъ слѣдуетъ на основаніи его свойствъ, указанныхъ на стр 387, при обыкновенной температурѣ это—газь, который лишь при $-23,7^\circ$ превращается въ безцвѣтную жидкость. Водный растворъ его совѣмъ не проводитъ тока и отъ прибавленія раствора серебра не даетъ осадка хлористаго серебра, такъ что замѣтнаго количества хлора-іона также нельзя обнаружить.

Однако, при очень продолжительномъ стоянціи медленно начинается выдѣляться хлористое серебро. Поэтому явилось предположеніе, что все-таки хлоръ-іонъ въ водномъ растворѣ имѣется, но въ чрезвычайно маломъ количествѣ. Послѣ продолжительнаго дѣйствія раствора серебра,

въ концѣ-концовъ, получается столько хлористаго серебра, что оно можетъ выдѣлиться въ видѣ осадка.

Въ самомъ дѣлѣ, наиболее правильно признать, что, кромѣ формальнаго сходства алкогелей съ основаніями и ихъ кислотныхъ соединений съ солями, существуетъ еще внутреннее, скрытое благодаря слѣдующимъ обстоятельствамъ. Прежде всего диссоціація этихъ веществъ на іоны настолько мала, что обычнымъ способомъ ее нельзя даже обнаружить. Во-вторыхъ, реакціи отщепленія и соединенія іоновъ у этихъ веществъ совершаются (вслѣдствіе чрезвычайно малой концентрации ихъ іоновъ) несравненно медленнѣе, чѣмъ у типическихъ основаній и солей. Поэтому правильно, съ одной стороны, удерживать названіе алкогелей для гидроксильныхъ соединений, съ другой — называть ихъ кислотными производными не солями, но ввести специальное названіе. Они называются *сложными зэрами*. Слѣдовательно, хлористый метиль есть солинокислый зэръ метиловаго алкогеля.

Радикаль метиль и гомологическіе ряды. Изъ метана, CH_4 , представляющаго собой „насыщенное“ соединеніе, черезъ потерю одного водорода получается однозначный радикаль — метиль, CH_3 . Самъ по себѣ, въ отдѣльности, подобно гидроксиду, онъ не встрѣчается; напротивъ, при замѣщеніяхъ онъ играетъ весьма важную роль въ органическихъ соединеніяхъ.

Эта роль выясняется изъ того опытнаго факта, что такіа органическія соединенія, которыя произошли черезъ замѣщеніе водорода метиломъ, имѣютъ весьма большое сходство съ исходнымъ соединеніемъ. Съ однимъ примѣромъ этого мы уже познакомились въ муравьиной и уксусной кислотахъ. Если сравнить формулы $HCOOH$ и CH_3COOH этихъ кислотъ, то замѣтимъ, что дѣйствительно уксусную кислоту можно произвести отъ муравьиной, если представить себѣ, что першій водородъ ея формулы замѣщенъ метиломъ.

Такіа замѣщенія возможны у всѣхъ органическихъ соединеній, содержащихъ водородъ. Прежде всего это можно сдѣлать съ самимъ метиломъ, и такимъ образомъ получаютъ изъ CH_4 соединеніе $CH_3 \cdot CH_3$ этанъ. Въ немъ опять можно произвести то же самое измѣненіе, и получается $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ пропанъ. Очевидно, что съ формальной стороны нѣтъ границы такого замѣщенія и дѣйствительно извѣстны углеводороды съ 40 и болѣе C . Изъ такихъ углеводородовъ состоитъ *нефть*.

Если написать эмпирическія формулы этихъ углеводородовъ, то получается рядъ $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$ и т. д. Каждый послѣдующій углеводородъ отличается отъ предыдущаго на CH_2 , потому что каждый разъ уходитъ одинъ H и, вмѣсто него, становится CH_3 . Такой рядъ подобныхъ соединеній, которыя можно произвести одно изъ другого путемъ подстановки метила на мѣсто водорода, называется *гомологическимъ рядомъ*.

Кромѣ гомологическаго ряда углеводородовъ, имѣются ряды алкогелей, кислотъ, хлористыхъ производныхъ и т. д.

Изъ гомологовъ упомянутыхъ здѣсь веществъ слѣдуетъ назвать *этиловый алкогалъ*, общеизвѣстный подъ названіемъ виннаго спирта, алкогеля или просто спирта. Онъ имѣетъ составъ CH_3CH_2OH или C_2H_6O и можетъ быть произведенъ отъ метиловаго алкогеля, если представить себѣ, что въ немъ одинъ соединительный вѣсь водорода замѣщенъ метиломъ.

Этиловый алкоголь готовится въ весьма большихъ количествахъ путемъ броженія изъ сахара и сахаристыхъ веществъ. Эти вещества имѣютъ составъ $C_6H_{12}O_6$ и подѣ влияніемъ каталитически дѣйствующаго вещества, выделяемаго различными организмами, главнымъ образомъ, дрожжевыми грибами, распадаются на алкоголь и двуокись углерода по формулѣ $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Перегонкой изъ полученной смѣси выделяется въ чистомъ видѣ этиловый алкоголь, кипящій при 78° .

Этиловый алкоголь—бесцвѣтная жидкость со слабымъ запахомъ и жгучимъ вкусомъ. Въ концентрированномъ состояніи для организма онъ является острымъ, въ разведенномъ—медленно дѣйствующимъ ядомъ. Явленія отравленія обнаруживаются прежде всего въ головномъ мозгу и, къ сожалѣнію, известны только подѣ названіемъ опьяненія.

Алкоголь имѣетъ весьма распространенное примѣненіе въ техникѣ. Не считая случайнаго употребленія, какъ опрыскаго и легко регулируемаго горючаго матеріала, онъ служитъ въ качествѣ растворителя для многихъ веществъ и исходнымъ матеріаломъ для безчисленныхъ химическихъ препаратовъ. Въ водѣ онъ растворяется во всѣхъ пропорціяхъ, причѣмъ происходитъ разогрѣваніе и уменьшеніе объема. Плотность спиртоводныхъ смѣсей служитъ для аналитическаго опредѣленія содержанія спирта; имѣется большое число весьма точныхъ изслѣдованій по этому вопросу. Нижеслѣдующая таблица даетъ краткій обзоръ отношеній при 15° :

Всѣвой процентъ алкоголя.	Плотность.
0	0,9914
10	0,9755
20	0,9634
30	0,9495
40	0,9317
50	0,9108
60	0,8884
70	0,8652
80	0,8412
90	0,8160
100	0,7874

Эфиръ. Алкоголь по большинству его реакцій можно разсматривать, какъ гидроксилное соединеніе радикала этила C_2H_5 . Если вспомнимъ, что гидроксилъ производится отъ воды черезъ отнятіе водорода, то отсюда слѣдуетъ, что алкоголь также можно признать за производное воды, въ которой одинъ водородъ замѣненъ этиломъ. На этомъ основаніи сейчасъ же является вопросъ, не можетъ ли и второй водородъ въ водѣ замѣняться этиломъ или подобными радикалами. Въ случаѣ этила получилось бы, слѣдовательно, соединеніе $O(C_2H_5)_2$.

Такое соединеніе известно давно, оно называется *эфиромъ*. Подобныя же вещества можно произвести отъ метила и другихъ радикаловъ; такимъ образомъ существуетъ цѣлый классъ соединеній, которыя различаютъ указаніемъ радикала; обыкновенный эфиръ $O(C_2H_5)_2$ называется *этиловымъ эфиромъ*.

Эфиръ получаютъ перегонкой алкоголя съ крѣпкой сѣрной кислотой. Если сравнить суммарныя формулы обоихъ веществъ, удвоивши формулу

алкоголя, $2C_2H_6O$ или $C_4H_{12}O_2$ и $C_4H_{10}O$, то оказывается, что въ эфирѣ не хватаетъ элементовъ воды; поэтому эфиръ можно разсматривать, какъ ангидридъ алкоголя, и дѣйствіе сѣрной кислоты на алкоголь при образовании эфира, какъ отнятіе воды. Въ дѣйствительности отношенія нѣсколько болѣе сложны; впрочемъ, здѣсь не мѣсто касаться ихъ.

Эфиръ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, точка кипѣнія которой лежитъ при $34,6^{\circ}$ и которая имѣетъ легко распознаваемый сладковатый запахъ. Онъ можетъ горѣть и, благодаря значительной упругости своихъ паровъ на открытомъ воздухѣ быстро испаряется съ сильнымъ охлажденіемъ; смѣсь паровъ эфира и воздуха взрываетъ. На организмъ человека эфиръ дѣйствуетъ, какъ наркотическое средство, и поэтому его употребляютъ при медицинскихъ операціяхъ, чтобы вызвать безсознательное состояніе и, слѣдовательно безболѣзненность. Если тонкую струю эфира пускать на какую-нибудь часть тѣла, то, благодаря испаренію эфира, она сильно охлаждается, и такимъ образомъ можно вызвать *мгновенную* нечувствительность.

Эфиръ растворяетъ многія вещества, напримѣръ, іодъ и бромъ, а также масла и жиры. На этомъ основываются многочисленныя примѣненія этилового эфира.

Ненасыщенные соединенія. Въ то время, какъ метилъ (или метильный водородъ) не можетъ существовать самъ по себѣ, бывають вещества, образующіяся изъ насыщенныхъ соединеній черезъ отнятіе *двухъ* или *четырёхъ* водородовъ. При извѣстныхъ условіяхъ они способны снова поглощать этотъ водородъ, а потому называются ненасыщенными соединеніями.

Впрочемъ, металь не даетъ такого рода соединеній; они происходятъ, начиная лишь съ этана. Углеводородъ C_2H_4 , содержащій на два водорода меньше, чѣмъ этанъ, C_2H_6 , называется этиленомъ, а болѣе бѣдный на четыре водорода—ацетиленомъ, C_2H_2 .

Этиленъ—безцвѣтный газъ, критическая температура котораго лежитъ при 10° , является очень цѣнной составной частью обыкновеннаго свѣтильнаго газа, такъ какъ горитъ яркимъ пламенемъ, и поэтому существеннымъ образомъ обуславливаетъ освѣтительную силу газа. Въ чистомъ состояніи онъ горитъ на воздухѣ нѣсколько коптящимъ пламенемъ вълѣдствіе сравнительно большого содержанія углерода.

Проще всего этиленъ готовится изъ этиловаго алкоголя дѣйствіемъ водоотнимающихъ средствъ (концентрированная сѣрная кислота). Уравненіе реакціи $C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O$. Пропуская газъ черезъ воду, удаляютъ наибольшую часть увлекаемыхъ паровъ спирта и другихъ побочныхъ продуктовъ реакціи.

Если смѣшивать этиленъ съ хлоромъ или бромомъ, то они непосредственно вступаютъ въ соединеніе $C_2H_4Cl_2$ и $C_2H_4Br_2$. Это—насыщенные соединенія, производныя этана, C_2H_6 , въ которомъ два водорода замѣщены хлоромъ, соответственно бромомъ; тѣ же самыя вещества можно получить прямо изъ этана, если его водородъ замѣтитъ галоидомъ. Образующіяся соединенія—хлористый этиленъ и бромистый этиленъ—представляютъ собой маслянистыя жидкости; благодаря этой реакціи этиленъ названъ былъ также маслороднымъ газомъ.

Ацетилен—газъ безъ цвѣта и запаха; въ недавнее время онъ получилъ очень важное значеніе въ примѣненіи для освѣщенія. Ацетиленъ имѣетъ составъ C_2H_2 , т. е. на четыре водорода меньше, нежели въ этанѣ, и поэтому онъ можетъ соединяться съ четырьмя соединительными вѣтвями хлора или брома, давая соединенія $C_2H_2Cl_4$ и $C_2H_2Br_4$, которые можно разсматривать, какъ продукты замѣщенія этана. Впрочемъ изъ этихъ двухъ реакцій гладко проходитъ только вторая, потому что съ хлоромъ ацетиленъ взрываетъ.

Въ настоящее время ацетиленъ въ большихъ количествахъ готовится дѣйствіемъ воды на карбидъ кальція. Карбидъ кальція получается изъ угля и извести при очень высокой температурѣ (въ электрической печи) и имѣетъ составъ CaC_2 ; образование ацетилена происходитъ по формулѣ $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$.

На воздухѣ ацетиленъ горитъ коническимъ пламенемъ, которое въ особыхъ горѣлкахъ переходитъ въ яркое бѣлое, потому что изъ нѣкъ очень тонкая или плоская струя газа сгораетъ при обильномъ доступѣ воздуха. Освѣтительная сила этого пламени очень велика, такъ что ацетиленъ съ удобствомъ можетъ примѣняться для освѣщенія особенно тамъ, гдѣ имѣетъ значеніе возможность производящаго аппарата. Устройство его въ идеѣ описано на стр. 84; вода попадаетъ на карбидъ кальція по мѣрѣ потребленія газа.

Большая освѣтительная сила ацетиленоваго пламени зависитъ отъ высокой температуры, получающейся въ этомъ пламени, а послѣдняя—отъ того, что ацетиленъ представляетъ собой вещество, образовавшееся изъ элементовъ съ сильнымъ поглощеніемъ энергіи, такъ что этотъ избытокъ энергіи освобождается при дальнѣйшихъ превращеніяхъ въ формѣ теплоты. Теплота горѣнія ацетилена равняется $1297J$ ($310K$), тогда какъ у водорода и углерода, содержащихся здѣсь, она составляетъ въ суммѣ только $1012J$. Поэтому разница въ $285J$ ($68K$), сверхъ теплоты горѣнія элементовъ, освобождается и отъ этого зависитъ высокая температура ацетиленоваго пламени.

Въ связи съ этимъ находится и то, что ацетиленъ обладаетъ взрывчатыми свойствами. Представимъ себѣ, что въ большой массѣ ацетилена въ какомъ-нибудь мѣстѣ вызвано распаденіе газа на его элементы, тогда въ мѣстѣ реакціи температура повышается и можетъ довести соединія массы ацетилена до температуры быстрого распада. Этотъ процессъ продолжается далѣе и такимъ образомъ вся масса газа сразу разлагается.

Опыты, произведенные въ этомъ направленіи (взрывали электрической искрой или пороховымъ патрономъ) показали слѣдующее: ацетиленъ, находящійся подъ обыкновеннымъ атмосфернымъ давленіемъ, не удается взорвать сполна. Правда, сначала разлагаются затронутыя количества газа, но разложеніе не распространяется на всю массу.

Это происходитъ лишь при двухъ приблизительно атмосферахъ давленія. Начиная отсюда и по мѣрѣ повышенія давленія, ацетиленъ становится взрывчатымъ веществомъ, которое разлагается съ большою силой, разъ только въ одномъ мѣстѣ начинается разложеніе. То же самое свойство обнаруживаетъ жидкій ацетиленъ. Такъ какъ критическая температура этого газа 37° , а критическое давленіе 68 атмосферъ,

то сжиженіе газа удастся легко. Оно не связано съ замѣтной опасностью, если производится при очень низкой температурѣ, когда достаточно незначительнаго давленія, но сжиженіе большихъ массъ газа при повышенной температурѣ и соответствующемъ давленіи представляетъ весьма опасную операцію, которая повлекла за собой не мало жертвъ.

Въ связи съ значительнымъ поглощеніемъ энергіи у ацетилена находится и то, что онъ образуется изъ элементовъ при очень высокой температурѣ. Если, напримѣръ, въ пространствѣ, въ которомъ имѣется водородъ (рис. 99), между двумя угольными полюсами пропускать электрической токъ, то водородъ соединяется съ углеродомъ и образуется ацетиленъ.

Доказать присутствіе ацетилена можно съ помощью раствора азотистой соли мѣди или серебряной соли, которая въ избыткѣ амміака даютъ съ ацетиленомъ осадки, углеродистыя соединенія или карбиды соответствующихъ металловъ. Осадокъ серебра — бѣлаго цвѣта, осадокъ мѣди—краснаго. Въ сухомъ видѣ оба энергично варынаютъ и при обработкѣ кислотами обратно выделяютъ ацетиленъ.

Свѣтильный газъ. Употребляемый для освѣщенія и нагреванія газообразный горючій матеріалъ, который подъ названіемъ свѣтильнаго

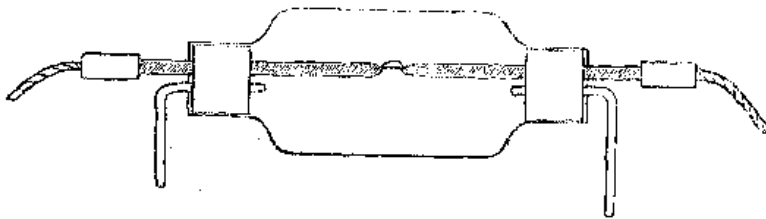


Рис. 99.

газа, находить широкое примѣненіе, получается сухой перегонкой богатаго водородомъ каменнаго угля. Каменный уголь накаливается въ ретортахъ, имѣющихъ форму трубъ, причѣмъ водородъ съ частью углерода переходятъ въ летучія соединенія; углеродъ и зола каменныхъ углей остаются и образуютъ коксъ, который имѣетъ дѣлу, какъ горючій матеріалъ.

Летучіе продукты представляютъ смѣсь весьма сложнаго состава; благодаря неодинаковой летучести, она съ самаго начала раздѣляется на три главныхъ порціи. Въ качествѣ труднѣе летучихъ частей прежде всего осаждаются *газовая вода* и *газовый деготь*. Обѣ эти части неразстворимы одна въ другой и поэтому могутъ быть раздѣлены механически. Газовая вода, въ сущности, есть водный растворъ углекислаго аммонія и другихъ амміачныхъ солей; она перерабатывается на амміакъ, причѣмъ перегоняется съ известью и выделяющійся амміакъ превращается сѣрной кислотой въ сѣрноокислый аммоній.

Газовый деготь представляетъ смѣсь углеводородовъ и ихъ производныхъ. Онъ служитъ источникомъ получения бензола, нафталина и антрацена, углеводородовъ, имѣющихъ весьма важное значеніе для приготовления искусственныхъ красокъ и медикаментовъ, затѣмъ для получения фенола (карболовая кислота) и близкихъ къ ней веществъ, ва-

ходящихъ примененіе для дезинфекціи и для приготовленія бездымнаго пороха. Въ газовомъ дегтѣ имѣется еще очень много другихъ веществъ, употребляемыхъ въ видѣ сырыхъ продуктовъ, такъ что газовый деготь можно считать важнейшимъ исходнымъ веществомъ въ химической промышленности органическихъ соединений.

Переработка газонаго дегтя производится также въ существенныхъ чертахъ путемъ послѣдовательной перегонки сначала съ известью, а затѣмъ съ серной кислотой. Подробныя свѣдѣнія объ этомъ относятся къ химической технологіи органическихъ соединений.

Выдѣляющійся въ то же самое время газъ охлажденіемъ и промываніемъ освобождается отъ дегтя, а пропусканіемъ черезъ смѣсь извести и окиси желѣза освобождается отъ содержащихся въ немъ сернистыхъ соединений, которыя при употребленіи газа въ жилыхъ помѣщеніяхъ могли бы дѣйствовать вредно, вслѣдствіе образованія двуокиси серы; послѣ этого газъ сохраняется въ громадныхъ газометрахъ (газгольдеры), откуда выпускается для потребленія въ сѣть трубъ.

Свѣтильный газъ, смотря по исходному матеріалу, имѣетъ довольно неодинаковый составъ. Главными составными частями его являются водородъ, метанъ, окись углерода и нѣкоторые углеводороды съ большимъ содержаніемъ углерода, въ особенности этиленъ, бензолъ и нафталинъ. Бензолъ—жидкость, нафталинъ—твердое вещество; поэтому они могутъ примѣшиваться къ газу лишь соответственно упругости своихъ паровъ и снова выдѣляются, разъ только газъ подвергается значительному охлажденію.

* Чтобы дать представленіе о составѣ обыкновеннаго свѣтильнаго газа, приведемъ нижеслѣдующій анализъ, который указываетъ объемы составныхъ частей смѣси:

водородъ	49,6
метанъ	29,8
окись углерода	9,6
углеводороды	5,0
двуокись углерода	2,7
азотъ	2,6
пары бензола	0,7

„Углеводороды“ состоятъ большей частью изъ этилена.

Каменноугольный газъ первоначально готовился собственно для освѣщенія и поэтому главное вниманіе было направлено на полученіе газа, богатаго этиленомъ и другими „тяжелыми углеводородами“. Такой газъ можно получить только изъ некоторыхъ цѣнныхъ сортовъ угля, благодаря чему и продуктъ, т. е. свѣтильный газъ, является соответственно дорогимъ. Между тѣмъ оказалось, что газъ очень удобенъ для нагреванія и для эксплуатаціи двигательныхъ машинъ (газомоторы); а для такихъ примененій сильно свѣтящій газъ оказывается скорѣе вреднымъ чѣмъ полезнымъ. Въ то же время найдено средство изъ слабо свѣтящаго газа получать весьма значительный свѣтовой эффектъ (газокалильный свѣтъ), поэтому, можетъ быть, лишь вопросъ времени, что газовые заводы станутъ производить преимущественно газъ съ большимъ тепловымъ дѣй-

ствіемъ, не обрацая вниманія на его освѣтительную силу; такой газъ стоитъ гораздо дешевле, чѣмъ современный свѣтильный газъ.

* Слабо свѣтящій газъ можно заставить сильно свѣтить, прибавляя къ нему (лучше всего непосредственно передъ употребленіемъ) небольшое количество паровъ сложныхъ углеводовъ (бензолъ или нафталинъ). Такой „карбурированный“ газъ применяется уже во многихъ случаяхъ; нужно только пропускать газъ черезъ названныя вещества; при средней комнатной температурѣ упругость пара этихъ веществъ довольно велика, поэтому карбурированіе происходитъ въ достаточной степени.

Другое средство, дающее еще гораздо лучшіе результаты, состоитъ въ примѣненіи каменныхъ слѣтокъ изъ твердыхъ веществъ, которыя накаляются въ возможно жаркомъ пламени. Подробности будутъ сообщены позднѣе (ср. торій).

Въ лабораторіи свѣтильный газъ употребляется въ большихъ количествахъ, какъ матеріалъ для нагреванія. Горѣлка, которой пользуется для этой цѣли, изобрѣтена Вунзеномъ въ 1855 году; она состоитъ

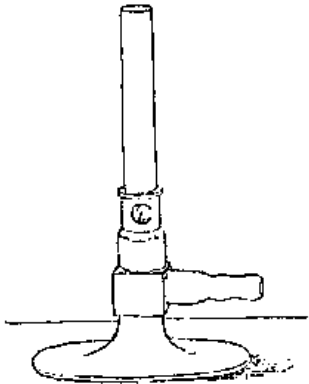


Рис. 100.

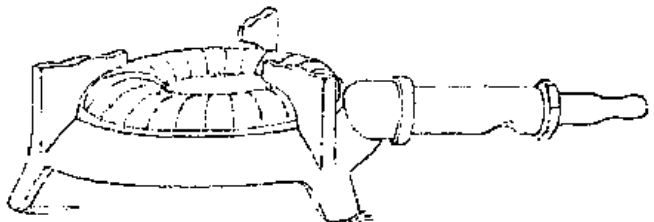


Рис. 101.

(рис. 100) изъ острія, укрѣпленнаго на желѣзной подставкѣ, изъ отверстія котораго газъ течетъ далѣе въ вертикальную трубку, имѣющую около острія боковыя вырѣзки. Свѣтильный газъ смѣшивается въ трубкѣ съ воздухомъ и смѣсь горитъ въ отверстіи трубки жаркимъ и мало свѣтящимся пламенемъ, которое на поставленныхъ холодныхъ предметахъ не даетъ сажи. Это зависитъ отъ того, что, благодаря вырѣзкамъ, газъ смѣшивается съ такимъ количествомъ воздуха, которое требуется для окисленія водорода въ воду и углерода въ углекислоту.

По принципу Вунзеновской горѣлки съ тѣхъ поръ изготовлена масса другихъ формъ горѣлокъ, приспособленныхъ для различныхъ цѣлей. Рис. 101 показываетъ конструкцію плоской горѣлки для нагреванія большихъ сосудовъ.

Выходящая изъ горѣлки смѣсь газа и воздуха является взрывчатой; однако, скорость ея выхожденія обыкновенно такъ велика, что горѣніе въ обратномъ направленіи распространяется медленнѣе, нежели газъ движется впередъ. Если уменьшить токъ газа до извѣстной

степени, то отношеніе измѣняется: пламя „проскакиваетъ“. Во избѣжаніе этого слѣдуетъ одновременно уменьшать и доступъ воздуха, и бывають конструкции горѣлокъ, которыя выполняютъ это автоматически.

Пламя Бунзенонской горѣлки состоитъ изъ двухъ частей, внутренняго зеленого конуса и наружнаго снѣга. Во внутреннемъ проходитъ собственно горѣніе водорода и углерода до окиси углерода; въ наружномъ заканчивается горѣніе окиси углерода до углекислоты. Поэтому внутренній конусъ дѣйствуетъ восстановляющимъ образомъ на внесенныя вещества, тогда какъ въ наружномъ имѣется избытокъ кислорода. Этимъ различіемъ пользуются для цѣлей химическаго анализа.

Щавелевая кислота. При окисленіи многихъ углеродистыхъ соединений получается кислота состава $C_2H_2O_4$. Она называется *щавелевой кислотой*, и такъ какъ въ ней—два водорода, способныхъ замѣщаться металлами, то она является двухосновной кислотой.

Щавелевая кислота представляетъ собой бѣлое кристаллическое вещество, которое легко растворяется въ водѣ, давая сильно кислую реакцію, и является кислотой средней силы. Обыкновенная кристаллическая щавелевая кислота содержитъ въ себѣ кристаллизационную воду и составъ ея отвѣчаетъ формулѣ $H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Съ основаніями она образуетъ два ряда солей, кислыя и нейтральныя, изъ которыхъ болѣе всего трудно растворимо въ водѣ. Среди нихъ особенно важны кислая калийная соль и нейтральная кальціева соль.

Первая, KHC_2O_4 , встрѣчается во многихъ растеніяхъ, имѣющихъ кислый вкусъ, и путемъ выпаренія выжатого сока можетъ быть получена въ кристаллическомъ видѣ. Въ прежнее время для полученія ея служило растеніе кислица, Oxalis, и отсюда происходитъ названіе кисличной кислоты; равнымъ образомъ кислая калийная соль называется *кисличной солью*.

Нейтральная кальціева соль CaC_2O_4 весьма трудно растворима въ водѣ. Она встрѣчается почти во всѣхъ растеніяхъ, гдѣ находится въ клеткахъ въ видѣ очень характерныхъ водныхъ кристалловъ, имѣющихъ очертаніе конвертовъ. Въ аналитической химіи эта соль имѣетъ значеніе, потому что въ этой формѣ качественно распознаются и количественно опредѣляются соединенія кальція. Реактивомъ въ этомъ случаѣ служитъ обыкновенно амміачная соль щавелевой кислоты.

При нагреваніи щавелевая кислота сначала распадается на муравьиную и угольный ангидридъ: $H_2C_2O_4 = HCOOH + CO_2$; впрочемъ, такой распадъ можно произвести лишь съ большою осторожностью или при содѣйствіи подходящаго катализатора. При болѣе сильномъ нагреваніи распадается также муравьиная кислота и получается углекислота, окись углерода и вода: $H_2C_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$. Соли щавелевой кислоты при нагреваніи, выделяя окись углерода, переходятъ въ углекислыя соли, которыя въ некоторыхъ случаяхъ распадаются еще далѣе, напримеръ, $CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO = CaO + CO_2 + CO$.

Далѣе, щавелевая кислота, при обработкѣ водоотнимающими средствами (концентрированная сѣрная кислота), распадается на окись углерода и углекислоту. Этой реакціей пользуются для приготовленія окиси углерода; если щавелевую кислоту или ея соль нагревать съ концентри-

рованной сѣрной кислотой и пропускать выдѣляющійся газъ черезъ промытую стеклянку съ растворомъ ѣдкого натра, то углекислота поглощается ѣдкимъ натромъ и получается чистый окись углерода.

По отношенію къ окислительнымъ средствамъ шавелевая кислота довольно чувствительна и легко окисляется ими въ углекислоту: $H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$. Этой реакціей пользуются въ аналитической химіи, и позднее будетъ случай вернуться къ этому.

Сѣроуглеродъ. При нагреваніи угля въ парахъ сѣры происходитъ соединеніе этихъ двухъ элементовъ,— CS_2 ; плотность его пара—86 и анализъ даетъ 64 сѣры на 12 углерода.

Сѣроуглеродъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, плотность которой равняется приблизительно 1,3 и которая кипитъ при 47° . Въ чистомъ состояніи она почти лишена запаха; обыкновенный сѣроуглеродъ большей частью имѣетъ довольно неприятный запахъ, благодаря содержанію другихъ сѣрнистыхъ соединений. Сѣроуглеродъ очищаютъ, взбалтывая съ металлической ртутью, и затѣмъ перегоняютъ.

Сѣроуглеродъ очень сильно преломляетъ и разсѣиваетъ свѣтъ; коэффициенты преломленія (при 17°) для наиболее важныхъ лучей слѣдующіе:

	A	B	C	D
Длина волны	7604	6867	6562	5890
Коэффициентъ преломленія	1,61136	1,61756	1,62086	1,63034
	E	F	G	H
Длина волны	5270	4861	4308	3968×10^{-8} ст.
Коэффициентъ преломленія	1,64320	1,65529	1,67975	1,70277.

Поэтому неоднократно дѣлались попытки применить его для оптическихъ аппаратовъ, напримеръ, для призмъ въ спектральныхъ аппаратахъ. Однако, это не удастся, потому что значительное расщиреніе отъ теплоты очень легко производить измѣненія; сѣроуглеродъ оказывается до некоторой степени чувствительнымъ къ свѣту и при продолжительномъ освѣщеніи, разлагаясь, измѣняетъ свои свойства.

Сѣроуглеродъ является хорошимъ растворителемъ для многихъ веществъ; съ этимъ свойствомъ его мы познакомились при сѣрѣ и іодѣ. Онъ легко растворяетъ также жиры и смолы, на чемъ основываются его разнообразныя техническія примѣненія.

Вѣдѣтвѣе своего состава изъ двухъ горючихъ элементовъ, сѣроуглеродъ можетъ воспламениться и сгораетъ на воздухѣ синимъ пламенемъ въ двуокись сѣры и двуокись углерода. Температура его воспламененія лежитъ очень низко, такъ что пары сѣроуглерода воспламеняются при такихъ условіяхъ, при которыхъ другія горючія вещества далеко еще не горятъ. Поэтому при обращеніи съ этимъ соединеніемъ нужно соблюдать соответствующія предосторожности.

Въ смѣси съ закисью азота сѣроуглеродъ горитъ, давая пламя, особенно богатое ультрафіолетовыми и фіолетовыми лучами, почему и применяется иногда для фотохимическихъ цѣлей. Впрочемъ, образующаяся при этомъ двуокись сѣры составляетъ серьезное препятствіе для болѣе широкаго примѣненія.

Сѣроуглеродъ получается изъ элементовъ съ поглощеніемъ энергіи въ — 120*J*. Теплота горѣнія 1320*J*, тогда какъ теплота горѣнія элементовъ только 1200*J*. При совершенно особенныхъ обстоятельствахъ его можно даже заставить разлагаться со взрывами; впрочемъ, это удается лишь съ трудомъ, и обыкновенно онъ не обнаруживаетъ никакихъ взрывчатыхъ свойствъ.

У сѣроуглерода существуетъ одно производное кислотнаго характера, которое относится къ нему точно такъ же, какъ углекислота къ двуокиси углерода. Только эта кислота состоитъ не изъ сѣроуглерода плюсъ *воды*, но изъ сѣроуглерода плюсъ сѣроводородъ и поэтому имѣетъ составъ H_2CS_3 .

На этомъ примѣрѣ выясняется, что, кромѣ кислородныхъ кислотъ, существуютъ еще другія кислоты, которыя по составу сходны съ первыми, только въ нихъ на мѣстѣ кислорода другихъ кислотъ оказывается сѣра. Онѣ называются *тиокислотами*, и одной изъ такихъ кислотъ является имѣющаяся здѣсь *тиоугольная кислота*, какъ это вытекаетъ при сопоставленіи соответствующихъ формулъ:

ангидридъ	CO_2	CS_2
кислота	H_2CO_3	H_2CS_3
натровая соль	Na_2CO_3	Na_2CS_3

Натровая соль получается при раствореніи сѣроуглерода въ сѣрнистомъ натрѣ по формулѣ $CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3$. Изъ раствора этой соли, прибавляя какой-нибудь кислоты, можно выдѣлять тиоугольную кислоту. Въ противоположность угольной кислотѣ, она разлагается лишь медленно, такъ, что выдѣляется въ видѣ маслянистой, очень мало растворимой жидкости. Между тѣмъ она непостоянна и медленно распадается на сѣроуглеродъ и сѣроводородъ: $H_2CS_3 = H_2S + CS_2$.

Соли тиоугольной кислоты (тиокарбонаты) получили некоторое значеніе благодаря тому, что сѣроуглеродъ оказался средствомъ противъ филлоксеры. Въ то время, какъ самъ сѣроуглеродъ настолько летучъ, что его нельзя употреблять для этой цѣли, пригодны для этого тиоуглекислыя соли. Подъ вліяніемъ углекислоты, находящейся въ воздухѣ и почвѣ, онѣ переходятъ въ углекислыя, отщепляя сѣроуглеродъ и сѣроводородъ: $Na_2CS_3 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S + CS_2$. Процессъ совершается медленно, но все же достаточно для того, чтобы въ каждый моментъ количество сѣроуглерода могло дѣйствовать въ желательномъ смыслѣ.

Сѣроокись углерода. При различныхъ условіяхъ (легче всего при разложеніи родановыхъ солей сѣрной кислотой) образуется соединеніе COS , которое можно представлять себѣ какъ промежуточную стадію между углекислотой и сѣроуглеродомъ. Оно представляетъ собой газъ, легко поглощаемый водой и медленно превращающійся въ углекислоту и сѣроводородъ: $COS + 2H_2O = H_2CO_3 + H_2S$. Отъ прибавленія какого-нибудь основанія процессъ сильно ускоряется, причемъ образуются соли обѣихъ кислотъ.

Сѣроокись углерода имѣетъ запахъ, слегка напоминающій сѣроводородъ, и легко горитъ на воздухѣ синимъ пламенемъ сѣры, давая углекислый газъ и сѣристый ангидридъ.

Цианъ. Уголь и азотъ соединяются при очень высокихъ температурахъ, которыя бывають, напримеръ, въ вольтовой дугѣ (рис. 99 на стр. 393); получается газъ, который по составу и плотности 52 имѣеть формулу C_2N_2 . Благодаря давно известнымъ соединеніямъ синяго цвѣта, которыя оны образуетъ съ желѣзомъ, газъ получилъ названіе циана.

Цианъ, безцвѣтный газъ съ своеобразнымъ запахомъ, дѣйствуетъ на организмъ, какъ ядъ. Критическая температура его 124° , критическое давленіе 62 атм. По своей растворимости въ водѣ оны приближается къ углекислотѣ, къ которой оны также близко стоитъ по своей плотности (52 къ 44).

Цианъ горитъ на воздухѣ характернымъ красно-фіолетовымъ пламенемъ, давая углекислый газъ и азотъ. При этомъ развивается значительное количество тепла, которое составляетъ больше, чѣмъ могло бы выдѣлиться отъ соответствующаго количества угля. Поэтому цианъ принадлежитъ также къ числу соединеній, которыя образуются съ поглощеніемъ энергии и самопроизвольное образованіе которыхъ совершается при очень высокихъ температурахъ. Дѣйствительно, оны образуются также во всѣхъ случаяхъ, когда при высокой температурѣ встрѣчаются углеродъ и азотъ, напримеръ, въ доменныхъ печахъ при выработкѣ желѣза. Теплота горѣнія циана равна $1087J$, тогда какъ для двухъ соединительныхъ вѣсовъ углерода она составляетъ $812J$; следовательно, при образованіи газа поглощается $275A(65,7A)$.

По своимъ химическимъ отношеніямъ цианъ приближается къ галогенамъ и образуетъ цѣлый рядъ соединеній, въ которыхъ группа CN ведетъ себя точно такъ же, какъ хлоръ или іодъ.

Прежде всего слѣдуетъ назвать водородное соединеніе HCN , циановодородную или синильную кислоту. Это соединеніе добываютъ изъ цианистыхъ металловъ путемъ разложенія какой-либо кислотой, подобно тому, какъ соляную кислоту получаютъ изъ поваренной соли; цианистые металлы образуются также при высокой температурѣ изъ углерода, азота и соответствующихъ металловъ или ихъ углекислыхъ солей. Подробно объ этихъ отношеніяхъ будетъ сказано при металлахъ.

Для выдѣленія циановодородной кислоты изъ ея солей не требуется сильной кислоты, потому что цианистый водородъ стоитъ на самомъ крайнемъ концѣ слабыхъ кислотъ. Водный растворъ едва показываетъ кислую реакцію, и растворимые цианистые металлы могутъ уже разлагаться столь слабыми кислотами, какъ угольная. Вмѣстѣ этого, такіе цианистые металлы на (содержащемъ углекислоту) воздухѣ издаютъ запахъ синильной кислоты; водные растворы ихъ отчасти гидролитически расщепляются и имѣють основную реакцію (стр. 242).

Въ чистомъ состояніи циановодородная кислота представляетъ безцвѣтную жидкость, кипящую при 27° и застывающую при -15° . Она оказывается въ высшей степени ядовитымъ соединеніемъ, смертельно и быстро дѣйствующимъ уже въ малыхъ дозахъ. Причина ея ядовитости, вѣроятно, лежитъ въ томъ, что она представляетъ собой отрицательный катализаторъ для многихъ фізіологически очень важныхъ процессовъ, особенно для процессовъ окисленія въ организмѣ.

Уже незначительныя количества синильной кислоты можно узнать по запаху, напоминающему горькій миндаль. Въ горькихъ миндаляхъ находится вещество (амигдалинъ), который подъ вліяніемъ присутствующаго катализатора или фермента распадается на синильную кислоту, сахаръ и летучее масло (масло горькихъ миндалей). Поэтому горькій миндаль пахнетъ синильной кислотой, если при разрушеніи клетокъ оба вещества приходятъ въ соприкосновеніе.

Въ то время, какъ водный растворъ синильной кислоты заключаетъ въ себѣ чрезвычайно мало іоновъ, растворимые щелочные металлы, которые могутъ получаться, аналогично хлористымъ, дѣйствіемъ цианистаго водорода на окислы или гидраты окисловъ металловъ, обыкновенно распадаются на іоны. Такъ, растворъ одного наиболее известнаго цианистаго металла, именно, цианистаго калия KCN , содержитъ іоны K^+ и CN^- . Іонъ CN^- имѣетъ много сходства съ іонами галондовъ, въ особенности онъ даетъ также съ іономъ серебра трудно растворимое соединеніе, которое выпадаетъ въ видѣ бѣлаго, весьма похожаго на хлористое серебро осадка, если въ растворѣ смѣшиваются іоны циана и серебра, напри- мѣръ, цианистый калий и азотнокислосе серебро.

* Для открытія цианистыхъ соединеній пользуются различными весьма чувствительными реакціями, которыя вконецъ можно упомянуть здѣсь, хотя теорію ихъ можно дать лишь позднѣе. Испытуемую щелочную жидкость нагреваютъ съ небольшимъ количествомъ желѣзной соли и затѣмъ прибавляютъ соляной кислоты. Если былъ CN^- іонъ, то получается темносиній осадокъ, при очень же малыхъ количествахъ синее, соотвѣтственно синезеленое окрашиваніе. При этомъ образуется соединеніе желѣза синяго цвѣта, которое дало названіе щѣлой группѣ.

* Или выпариваютъ жидкость съ прибавленіемъ желтаго сѣрнистаго аммонія досуха, растворяютъ въ капль воды и прибавляютъ немного хлорнаго желѣза. Въ присутствіи циана-іона получается кроваво-красное окрашиваніе.

Въ этомъ случаѣ сѣра сѣрнистаго аммонія образуетъ соединеніе съ цианомъ, которое даетъ указанную реакцію съ хлорнымъ желѣзомъ. При отравленіяхъ синильной кислотой, а также цианистыми солями знаніе этихъ способовъ открытія имѣетъ практическую важность.

Отношеніе цианистыхъ соединеній къ амміачнымъ производнымъ углеродистыхъ соединеній. Если цианистоводородную кислоту смѣшать съ крѣпкой соляной кислотой, то происходитъ реакція и образуются хлористый аммоній и муравьиная кислота. Реакцію можно, въ сущности, представлять собою, какъ присоединеніе воды (гидратация): синильная кислота и вода даютъ муравьиную кислоту и амміакъ по уравненію $HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_3$.

Эта реакція напоминаетъ переходъ амидовъ въ амміачныя соли соотвѣтствующихъ кислотъ (стр. 333), но, впрочемъ, отличается тѣмъ, что здѣсь поглощается *два* соединительныхъ вѣса воды, вмѣсто одного. Такимъ образомъ, въ благоприятныхъ случаяхъ получается двѣ стадіи дегидратация амміачныхъ солей; первая даетъ амидъ, вторая—другое соединеніе, для котораго обычнымъ стало общее названіе *нитрилъ*. Въ настоящемъ случаѣ мы имѣемъ:

Муравьинокислый аммоній: $HCOO.NH_4$

Амидъ муравьиной кислоты или формамидъ: $HCO.NH_2$

Нитрилъ муравьиной кислоты или синильная кислота: HCN .

Въ самомъ дѣлѣ дѣйствіемъ сильныхъ водоотнимающихъ средствъ изъ муравьинокислаго аммонія можно получить синильную кислоту.

Такое послѣдовательное сравненіе позволяетъ признать самый цѣннъ за нитрилъ щавелевой кислоты.

Щавелевокислый аммоній: $C_2O_4(NH_4)_2$

Амидъ щавелевой кислоты или оксаамидъ: $C_2O_3(NH_2)_2$

Нитрилъ щавелевой кислоты или цианъ: C_2N_2 .

Здѣсь также можно пройти весь рядъ какъ путемъ отнятія воды сверху внизъ, такъ и путемъ присоединенія воды снизу вверхъ.

Дальнѣйшее положеніе этого вопроса составляетъ предметъ органической химіи.

Циановая кислота. Изъ кислородныхъ кислотъ циана, которыя должны были бы соответствовать ряду отъ хлороватистой до хлорной кислоты, извѣстны только первый членъ. По аналогіи ее слѣдовало бы назвать циановатистой кислотой, потому что ея составъ выражается формулой $HCNO$, но такъ какъ неизвѣстно существованіе другихъ кислородныхъ соединеній, то ее называютъ циановой кислотой.

Циановая кислота представляетъ весьма непрочное соединеніе. Она получается нагреваніемъ другого соединенія, именно циануровой кислоты, имѣющей тотъ же самый составъ, но угроспичный нормальный вѣсъ $H_3O_3C_3N_3$. Изъ паровъ этого вещества, по закону предпочтенія непрочныхъ формъ, выдѣляется, вмѣсто прочной циануровой кислоты, непрочная циановая $HCNO$. Между тѣмъ сжиганіе этого соединенія нужно производить при возможно низкой температурѣ, потому что циановая кислота при слабомъ нагреваніи превращается съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла, иногда энергично взрывая, въ болѣе прочныя формы (такихъ существуетъ нѣсколько). Она представляетъ собой безцвѣтную жидкость съ сильнымъ, напоминающимъ укусуемую кислоту запахомъ.

Въ водномъ растворѣ циановая кислота оказывается неустойчивой, такъ какъ очень быстро, поглощая воду, переходитъ въ двууглекислый аммоній. Процессъ выражается слѣдующимъ уравненіемъ: $HOCN + 2H_2O = (NH_4)HCO_3$. Поэтому растворъ циановокислой соли при подкисленіи выдѣляетъ съ шипѣніемъ углекислый газъ, какъ будто бы это была углекислая соль; послѣ этого въ растворѣ оказывается аммиачная соль.

Въ то время, какъ свободная циановая кислота оказывается весьма непостоянной, соли циановой кислоты большей частью—очень прочныя соединенія. Въ особенности онѣ очень легко образуются изъ цианислыхъ при окисленіяхъ. Поэтому сплавленный цианистый калий является энергичнымъ восстановителемъ, который отнимаетъ кислородъ отъ металлическихъ окисловъ и превращаетъ ихъ въ металлы. Особенно легко такое восстановленіе показать у окиси свинца и окиси висмута; металлы сплавляются въ капли подъ расплавленной солью, которая по бѣлому цвѣту производить впечатлѣніе ртути. Той же самой реакціей пользуются для полученія циановыхъ солей, особенно циановокислаго калия изъ

соответствующей цианистой соли; въ качествѣ окисла служить большей частью бурый камень (стр. 54).

Особенно интересную реакцію циановой кислоты представляет перегруппировка, которую претерпѣваетъ ея аммиачная соль и которая привела къ синтезу мочевины (стр. 380).

Циановокислый аммоній имѣетъ формулу NH_4OCN и содержитъ тѣ же самые элементы и въ томъ же отношеніи, что и мочевины, потому что оба имѣютъ одинаковую суммарную формулу CH_4N_2O . Но при попыткахъ приготовить циановокислый аммоній, вмѣсто него, получается мочевины. Между тѣмъ оказалось, что существуетъ действительно циановокислый аммоній со свойствами, которыя можно ожидать для этой соли, но она очень неустойчива и быстро превращается въ изомерное соединеніе, т.-е. мочевины.

Этотъ процессъ совершается, коль скоро въ водномъ растворѣ встрѣчаются іоны OCN^{\ominus} и NH_4^{\oplus} . Стоитъ только смѣшать въ водномъ растворѣ какую-нибудь циановокислую соль, напримеръ, циановокислый калий и аммиачную соль (сѣрниокислый аммоній) и выварить растворъ, чтобы въ остаткѣ получить сѣрниокислый калий и мочевины, которые можно раздѣлить алкоголемъ.

Роданъ. Если сдѣлать цианистый калий или другую цианистую соль съ сѣрой или какимъ-нибудь сѣрнистымъ соединеніемъ, или же нагревать только растворъ одной изъ этихъ солей съ сѣрой, то сѣра растворяется и изъ раствора получается соль состава $MCNS$, въ случаѣ же цианистаго калия $KCNS$. Соединеніе, дающее съ желѣзными солями очень рѣзко выраженное кроваво-красное окрашиваніе, называютъ *роданистымъ калиемъ*; оно представляетъ калийную соль соответствующей *роданистоводородной кислоты* $HSCN$, и его растворъ содержитъ вмѣстѣ съ калиемъ-іономъ роданъ-іонъ SCN^{\ominus} .

Составъ этихъ соединеній сходенъ съ соединеніями циановой кислоты, только на мѣстѣ кислорода стоитъ сѣра. Отъ циановой кислоты тиоциановая или роданистоводородная кислота отличается гораздо болѣе прочностью.

Изъ баритовой соли осажденіемъ сѣрной кислотой (стр. 284) можно приготовить водный растворъ роданистоводородной кислоты, весьма кислую жидкость, у которой кислотныя свойства немного уступаютъ таковымъ свойствамъ соляной кислоты. Въ чистомъ состояніи роданистый водородъ неизвѣстенъ; при попыткѣ его приготовить происходитъ разложеніе, при которомъ получается сѣроокисъ углерода, COS (стр. 398). Это соединеніе образуется прямо черезъ отщепленіе аммиака при дѣйствіи воды, что можетъ быть выражено уравненіемъ $HSCN + H_2O = COS + NH_3$. Расщепленіе наступаетъ при нагреваніи роданистаго калия съ сѣрной кислотой средней концентраціи.

Іонъ SCN^{\ominus} по сходству съ цианомъ-іономъ вполне приближается къ галондамъ; съ іономъ серебра онъ также даетъ бѣлый осадокъ, который по внѣшнему виду нельзя отличить отъ хлористаго или цианистаго серебра.

Напротивъ, соответствующій газообразному циану сѣрнистый цианъ или роданъ неизвѣстенъ. Правда, извѣстны вещества, имѣющія со-

ставъ SCN , но они, несомнѣнно, представляютъ собой полимерныя соединения, формула которыхъ $(SCN)_n$, гдѣ n , по всей вѣроятности, больше, чѣмъ три. Поэтому они принадлежатъ къ совершенно иной группѣ веществъ, которыя обыкновенно рассматриваются въ органической химіи.

ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ.

Кремній.

Кремній стоитъ къ углероду въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ сѣра къ кислороду. Оба элемента во многомъ сходны, но отличаются другъ отъ друга больше, чѣмъ, напримѣръ, хлоръ, бромъ и йодъ.

Кремній, какъ и углеродъ, встрѣчается въ нѣсколькихъ формахъ, изъ которыхъ въ точности известны аморфный и кристаллическая. Аморфный кремній получается при пропусканіи его хлористаго или фтористаго соединенія черезъ раскаленный калий; металлъ соединяется съ галогеномъ и кремній освобождается. Выщелачиваніемъ водой удаляется получающаяся растворимая соль калия; кремній остается въ видѣ зеленовато-бураго порошка. Этотъ порошокъ — аморфный и обнаруживаетъ способность переходить въ коллоидальное состояніе; поэтому, когда выщелачиваніе калийной соли доведено до опредѣленнаго предѣла, то кремній взмучивается и начинаетъ проходить черезъ фильтръ.

Легче получается аморфный кремній при нагреваніи его кислороднаго соединенія, т. е. тонко измельченнаго кварца съ порошкомъ магнія. Магній соединяется съ кислородомъ двуокиси кремнія, давая окись магнія, а кремній выдѣляется. Выщелачивая продуктъ разведенной кислотой, въ которой растворяется окись магнія, а кремній не растворяется, послѣдній можно получить въ чистомъ видѣ.

При высокой температурѣ кремній плавится и затѣмъ застываетъ въ сѣрую съ металлическимъ блескомъ массу кристаллическаго кремнія. Кристаллизація значительно облегчается прибавленіемъ такого металла, какъ цинкъ; цинкъ можно послѣ удалить, обрабатывая продуктъ разведенными кислотами.

Аморфный кремній можетъ воспламеняться на воздухѣ, но сгораетъ далеко не сполна, потому что получающаяся нелетучая двуокись кремнія препятствуетъ дальнѣйшему горѣнію. Кристаллическій кремній на воздухѣ даже при накаливаніи замѣтно не измѣняется. При кипяченіи въ ѣдкомъ натрѣ кремній растворяется, причѣмъ онъ поглощаетъ кислородъ изъ воды, и переходитъ въ кислоту (кремневую кислоту) или, вѣрнѣе, въ ея натровую соль. Водородъ воды выдѣляется въ газообразномъ видѣ.

Соединительный вѣсъ кремнія опредѣленъ анализомъ его галогидныхъ соединеній и равняется $Si=28,4$.

Двуокись кремнія. Наиболѣе важнымъ соединеніемъ кремнія является двуокись кремнія или ангидридъ кремневой кислоты (кремне-

земь). Она имѣетъ формулу SiO_2 (кварце, кратную) и въ природѣ встрѣчается массами какъ въ свободномъ видѣ, такъ и въ видѣ солей. Наибольшая часть земной поверхности образована изъ двуокиси кремнія или ея соединений; въ твердой земной корѣ кремній составляетъ болѣе, чѣмъ четвертую часть.

Двуокись кремнія встрѣчается въ нѣсколькихъ формахъ, двухъ кристаллическихъ и одной аморфной. Наиболее распространена кристаллическая форма въ видѣ кварца, горнаго хрустала, аметиста и дымчатого топаза. Эти и разнообразныя другія минералы всѣ въ химическомъ смыслѣ представляютъ собою одно и то же вещество и кажутся различными только благодаря примѣсямъ, которымъ они обязаны своей окраской.

Самая чистая форма двуокиси кремнія есть горный хрусталь, который кристаллизуется въ шестигранныхъ призмахъ и является безцвѣтнымъ. Кристаллы обладаютъ свойствомъ вращать плоскость поляризованнаго свѣта, проходящаго параллельно осей призмы, и притомъ пропорціонально толщинѣ слоя. Вращеніе происходитъ у однихъ кристалловъ вправо, у другихъ влѣво, и притомъ направленіе оптическаго вращенія находится въ самой тѣсной связи съ одностороннимъ кристаллографическимъ сложениемъ, при помощи котораго можно также различать правые и лѣвые кристаллы. Различіе связывается на второстепенныхъ плоскостяхъ (рис. 102); правый и лѣвый кристаллъ никакимъ образомъ нельзя совместить, подобно тому, какъ правую и лѣвую перчатку.

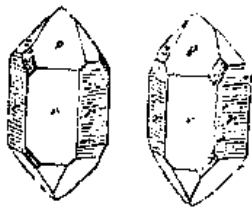


Рис. 102.

Въ то время, какъ горный хрусталь прозраченъ, какъ вода, дымчатый топазъ или, лучше, дымчатый кварцъ—бураго или чернаго цвѣта, аметистъ—фиолетоваго, обыкновенный кварцъ—бѣловато-мутнаго цвѣта. Кроме того, бываютъ желтые, розово-красныя и иначе окрашенныя видоизмѣненія.

Кварцъ образуетъ составную часть многихъ минераловъ, особенно гранита, гнейса и т. д. Подъ вліяніемъ воды и угольной кислоты эти породы разрушаются, отчасти измѣняются химически (см. ниже) и зерна кварца обособляются. Водой они уносятся дальше, затѣмъ измельчаются и, въ концѣ-концовъ, попадаютъ въ моря въ видѣ *кварцеваго песка*. Надѣ моря массы песка иногда снова свивзываются при помощи цементующаго вещества (известнякъ или окись желѣза) въ плотныя массы; такова исторія происхожденія песчаника, который образуетъ распространенныя породы и состоитъ изъ зернышекъ кварца.

Кварцъ имѣетъ плотность 2,66 и твердость 7, т. е. занимаетъ третье мѣсто послѣ алмаза. Поэтому кварцемъ пользуются для шлифованія металловъ (гранильныя и точильныя камни) и стекла.

Другая кристаллическая форма двуокиси кремнія называется *тридимитомъ*. Она встрѣчается въ породахъ почти только въ видѣ микроскопическихъ образований и имѣетъ меньшую плотность, чѣмъ кварцъ (2,3 противъ 2,66).

Аморфная двуокись кремния встречается, какъ минералъ, въ довольно разнообразныхъ формахъ. Самая распространенная и самая известная форма—кремни, который образуетъ въ мѣлу округлыя массы и обращается органическими веществами въ цвѣта желтѣй, бурый и до чернаго. По твердости онъ мало уступаетъ кварцу и, благодаря своему раковистому излому, можетъ имѣть хорошо рѣзанные края. Въ доисторическое время, когда еще не были известны добываніе и обработка металловъ, этотъ минералъ служилъ для изготовленія ножей, топоровъ и наконечниковъ стрѣлъ. Это — камень, который, главнымъ образомъ, находятъ, приблизительно въ „каменномъ вѣкѣ“.

Другія формы аморфной двуокиси кремнія составляютъ опалъ, халцедонъ, яшма и т. д., въ сущности, различающіеся только по своей структурѣ, но не по химическому составу. При химическихъ реакціяхъ двуокись кремнія получается обыкновенно аморфной и не совсемъ легко заставить ее кристаллизоваться; впрочемъ, обѣ кристаллическія формы уже приготовлены искусственно.

Кремневая кислота. Двуокись кремнія представляетъ ангидридъ кислоты (кремневой кислоты) или, вѣрнѣе, цѣлаго ряда кислотъ, которыя все могутъ быть составлены изъ элементовъ двуокиси кремнія и воды. Отношенія сходны съ отношеніями фосфорныхъ кислотъ и представляютъ еще большее разнообразіе.

Самымъ крайнимъ членомъ ряда различныхъ кремневыхъ кислотъ можно считать четырехосновную ортокремневую кислоту $SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$. Въ чистомъ состояніи она неизвѣстна, но хорошо изучена въ видѣ ея солей.

Выдѣляя воду, она переходитъ въ двухосновную кремневую кислоту $SiO(OH)_2$, которая по составу отвѣчаетъ угольной кислотѣ.

Когда нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ кремневой кислоты связываются и выдѣляютъ воду, то образуются слѣдующія кислоты. Изъ $2Si(OH)_4$ получается $Si_2O_7H_6$, $Si_2O_8H_4$, $Si_2O_9H_2$. Подобнымъ же образомъ можно производить отъ нѣсколькихъ соединительныхъ вѣсовъ кремневой кислоты соответствующіи „пирокислоты“.

Различныя кремневая кислоты не удается распознавать съ помощью какихъ-либо реакцій; въ этомъ отношеніи онѣ отличаются отъ фосфорныхъ кислотъ; о существованіи этихъ различныхъ типовъ можно заключить только по наличности соответствующихъ солей, встрѣчающихся въ природѣ въ кристаллическомъ видѣ.

Эти кремнекислыя соли или силикаты все практически въ водѣ нерастворимы, за исключеніемъ силикатовъ щелочныхъ металловъ, которые могутъ растворяться и растворы которыхъ носятъ названіе растворимаго стекла. Эти соли легко получаютъ сплавленіемъ кварца съ гидратами или карбонатами щелочныхъ металловъ. Изъ такихъ растворовъ, дѣйствіемъ другихъ кислотъ, можно выдѣлить кремневую кислоту.

Если смѣшивать щелочной силикатъ съ кислотой, напримѣръ, съ соляной, въ концентрированномъ растворѣ, то кремневая кислота сейчасъ же выдѣляется въ видѣ хлопьевидныхъ студенистыхъ массъ. Напротивъ, разведенные растворы при избыткѣ кислоты не даютъ совсемъ осадка и видимо не изменяются. Дѣло представляется въ такомъ видѣ,

как будто кремневая кислота трудно растворима, такъ что изъ концентрированныхъ растворовъ она отчасти выпадаетъ, тогда какъ при большомъ количествѣ воды остается въ растворѣ. Между тѣмъ это не такъ; получающійся растворъ кремневой кислоты не представляетъ истиннаго раствора, но кремневая кислота находится въ немъ въ коллоидальномъ состояніи.

Это обнаруживается, если подвергать жидкость діализу, т. е. налить ее въ сосудъ, стѣнки котораго сплошь или отчасти состоятъ изъ пергаментной бумаги или животнаго пузыря, а этотъ сосудъ помѣстить въ чистую воду. Въ такомъ случаѣ образовавшаяся соль и избытокъ кислоты безпрепятственно проникаютъ въ силу диффузіи, черезъ стѣнки, тогда какъ кремневая кислота, подобно всѣмъ коллоидамъ, задерживается. Если этотъ опытъ продолжать въ теченіе многихъ лѣтъ, тщательно возобновляя воду, то, въ концѣ-концовъ, всѣ обнаруживаемыя количества солей прорадифундируются, и растворъ въ діализаторѣ содержать только кремневую кислоту.

Эта кремневая кислота обнаруживаетъ характерныя свойства „коллоидальныхъ растворовъ“ или „псевдорастворовъ“. При высушиваніи она не образуетъ кристалловъ, но остываетъ аморфную стекловидную массу, которая въ водѣ снова растворяется, но уже не сплошь. Точка кипѣнія и точка замерзанія такихъ растворовъ чрезвычайно мало отличаются отъ соответствующихъ точекъ чистой воды; особенныхъ химическихъ реакцій обнаружить не удастся. Отъ прибавленія различныхъ веществъ, въ особенности солей, жидкость застываетъ въ студень, именно если она была нѣсколько сконцентрирована выпариваніемъ на холоду.

Въ природѣ кремневая кислота въ такой формѣ встрѣчается очень часто. Въ естественныя воды она попадаетъ изъ силикатовъ, когда они разлагаются угольной кислотой. При подходящихъ условіяхъ кремневая кислота кристаллизуется изъ такихъ растворовъ; въ особенности дымчатый кварцъ, по всей вѣроятности, возникъ такимъ путемъ. Дѣло въ томъ, что такъ какъ онъ обязанъ своей окраской органическимъ веществамъ, которыя при прокаливаніи разрушаются, то онъ долженъ былъ образоваться при низкой температурѣ и въ продолженіе своего существованія никогда не могъ находиться при высокой температурѣ. Самая форма его нахожденія представляетъ убѣдительное доказательство въ пользу происхожденія изъ растворовъ.

Кремневая кислота, а также кварцъ, находятъ широкое техническое примѣненіе. Песчаникъ является весьма цѣннымъ, прочнымъ строительнымъ матеріаломъ; кварцевый песокъ прибавляютъ къ известкѣ и употребляютъ для шлифованія. Сплавленіемъ кварца съ карбонатами щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ получаютъ аморфныя прозрачныя массы, которыя въ видѣ *стекла* находятъ необыкновенно разнообразное примѣненіе. Воздушный горный хрусталь употребляется, какъ дешевый ювелирный камень, и, благодаря способности вращать плоскость поляризаціи, служитъ для изготовленія оптическихъ инструментовъ. Кварцъ нашелъ примѣненіе также для стеколъ въ очкахъ, потому что, благодаря твердости, онъ не такъ легко теряетъ форму, какъ стеклянныя линзы.

Геологическія реакціи. Взаимодѣйствіе между естественными силикатами, водой и углекислотой изъ всѣхъ химическихъ процессовъ на земной поверхности представляетъ процессъ, который количественно проявляется больше всего. Первоначальныя породы были, въ сущности, силикатами: угольная кислота, по всей вѣроятности, находится въ видѣ углекислаго газа. Это соответствуетъ равновѣсію при высокой температурѣ, которую необходимо признать въ первые періоды существованія земли.

При болѣе низкихъ температурахъ равновѣсіе измѣняется: углекислота вытѣсняетъ кремниевую кислоту изъ ея солей. Другими словами, система, состоящая изъ карбонатовъ и свободной кремниевой кислоты, соответственно двукратно кремня, при пониженной температурѣ является болѣе устойчивой, нежели система: углекислота и силикатъ. Поэтому силикаты различныхъ первобытныхъ породъ подвергаются безпрерывному химическому процессу превращенія, въ которомъ присоединяется механическое размельченіе подъ вліяніемъ воды, измѣняющейся температуры и движенія воздуха. Въ результатѣ оказывается, что разлагаемые при этихъ условіяхъ силикаты превращаются, нерастворимые измельчаются и изъ составныхъ частей превращенныхъ породъ образуются карбонаты.

Разложению подвергаются прежде всего силикаты щелочныхъ металловъ. Правда, они въ чистомъ состояніи не встрѣчаются въ природѣ, но лишь въ видѣ двойныхъ силикатовъ съ силикатами другихъ металловъ. Благодаря этому, они становятся болѣе устойчивыми, но все же не абсолютно устойчивыми, и поэтому разлагаются.

Щелочные металлы въ видѣ растворимыхъ карбонатовъ переходятъ въ воду и отчасти задерживаются, въ силу поглощательной способности почвы. Это дѣйствіе особенно значительно въ полевой почвѣ, гдѣ оно отчасти обуславливается присутствіемъ органическихъ веществъ. Другая часть уходитъ въ море. Тѣмъ же путемъ идутъ и щелочноземельные металлы, осаждающіеся большей частью въ видѣ карбонатовъ.

Значительная часть растворенной кремниевой кислоты попадаетъ опять-таки въ море и тамъ усилживается различными животными для построенія ихъ скелетовъ. Другая часть образуетъ съ магнезіей породъ подвійный магнезіальный силикатъ. Это соединеніе въ высокой степени устойчиво къ вліянію воды и углекислоты, и поэтому образуется повсюду, гдѣ встрѣчаются его составныя части. Въ различныхъ мѣстахъ можно обнаружить постоянное превращеніе первобытныхъ породъ въ серпентинитъ или шпроникъ (талльк), какъ называется въ минералогіи водный магнезіальный силикатъ.

Изъ другихъ металловъ, въ наибольшій встрѣчающихся на земной поверхности, еще алюминій способенъ оставаться связаннымъ съ кремниевой кислотой даже при современныхъ условіяхъ. Алюминіевый силикатъ является весьма распространенной составной частью первобытныхъ породъ. При разложеніи водой и углекислотой или вывѣтриваніи силикатъ алюминій не разлагается, но остается въ видѣ аморфнаго остатка, когда другія составныя части растворяются. Очень тонко измельченный

масса принимается водой в море, если она раньше не успела обсесть в естественном мбестѣ въ видѣ глины, или или суглинка. На днѣ моря отложившаяся глина медленно уплотняется, давая глинистый сланецъ и сходныя вторичныя породы.

Благодаря этимъ различнымъ превращеніямъ, совершается одностороннее измѣненіе въ составѣ земной коры, направляющееся въ смыслѣ все большаго и большаго накопленія углерода въ формѣ карбонатовъ кальція и магнія, тогда какъ кремневая кислота, образовавшая до этого соли съ этими металлами, выдѣляется въ свободномъ состояніи. Въ силу этого, и содержаніе углекислоты въ воздухѣ должно медленно уменьшаться. Правда, благодаря сжиганію ископаемыхъ горючихъ веществъ, нѣкоторые количества углерода, давно извлеченныя изъ атмосферы, снова поступаютъ въ нее и въ отдѣльныхъ мбестахъ, гдѣ на сравнительно небольшой глубинѣ подѣ поверхностью земли совершается вулканическая дѣятельность, образовавшіеся морскимъ путемъ карбонаты также, повидному, снова распадаются вслѣдствіе повышенія температуры, на что указываютъ потоки угольной кислоты, наблюдаемые въ указанныхъ мбестахъ. Однако, эти количества углерода, снова возвращаемыя въ круговоротъ, разумнѣе, гораздо меньше другихъ количествъ, уносимыхъ изъ круговорота въ формѣ карбонатовъ.

Если принять въ соображеніе, что все организмы при построеніи своего тѣла не могутъ обойтись безъ углерода, то выходитъ, что медленное уменьшеніе оборотнаго углеродистаго капитала, совершающееся на земной поверхности, должно имѣть большое вліяніе на образованіе жизни. Съ большой вѣроятностью можно сказать, что существенно иныя отношенія, о которыхъ позволяютъ судить геологическія изслѣдованія относительно прежнихъ періодовъ, создавались вліяньемъ болѣе значительныхъ количествъ двуокиси углерода, которая въ то время находилась въ воздухѣ, и что въ будущемъ также преобразованіе органической жизни будетъ происходить въ такомъ смыслѣ, что наблюдаемому уменьшенію будетъ оказано соответствующее производѣніе.

Галогидныя соединенія кремнія. Если накаливать въ токѣ сухого хлора смѣсь двуокиси кремнія и угля, то первая разлагается и вмѣстѣ съ окисью углерода получается летучее вещество, которое, соответвенно анализу и плотности пара, составлено по формулѣ $SiCl_4$. Слѣдовательно, реакція совершается по уравненію $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$.

Между тѣмъ какъ ни углеродъ, ни хлоръ сами по себѣ не въ состояніи разлаять двуокись кремнія, это удается при одновременномъ дѣйствіи обоихъ веществъ. Причина этого та, что при одновременномъ дѣйствіи обоихъ веществъ получаютъ продукты, которые гораздо устойчивѣе или заключаютъ гораздо меньше свободной энергіи, чѣмъ при дѣйствіи отдѣльныхъ веществъ. Дѣло въ томъ, что одинъ хлоръ долженъ былъ бы давать вмѣстѣ съ хлористымъ кремніемъ свободный кислородъ, одинъ уголь на ряду съ окисью углерода—свободный кремній, тогда какъ совмѣстнымъ воздѣйствіемъ устраняется образованіе такихъ веществъ, какъ кислородъ и кремній, содержащихъ большіе энергіи. Принципъ, лежащій въ основѣ этого процесса, часто находятъ свое приложеніе.

Хлористый кремній можно получить, кроме того, еще действием хлора на аморфный кремній. Онъ представляетъ собой безцвѣтную жидкость, кипящую при 95° и имѣющую плотность 1,5. Во влажномъ воздухѣ онъ сильно дымитъ, потому что водою бурно разлагается на хлористый водородъ и кремневую кислоту: $SiCl_4 + 4H_2O = Si(OH)_4 + 4HCl$. По этой реакціи соединеніе $SiCl_4$ оказывается хлористымъ производнымъ кремневой кислоты.

Если нагревать кремній, вмѣстѣ тою хлора, въ тощ хлористаго водорода, то послѣдній разлагается и при этомъ также образуется хлористое соединеніе кремнія, но оно еще заключаетъ въ себѣ водородъ и составлено по формулѣ $SiHCl_3$. Благодаря сходству этой формулы съ формулою, указанной на стр. 387 хлороформа, его назвали кремнехлороформомъ. Это безцвѣтная жидкость; по внешнему виду она напоминаетъ хлористый кремній и такъ же, какъ и онъ, разлагается водою, но кипитъ нѣсколько ниже, именно при 36°.

Этимъ хлористымъ соединеніямъ соответствовать аналогичнаго состава бромистыя и іодистыя соединенія, которые, во общему правилу, имѣютъ болѣе высокія точки кипѣнія, нежели хлористыя соединенія, но во всемъ остальномъ совершенно сходны и даже получаютъ одинаковымъ путемъ. Іодистый кремній при обыкновенной температурѣ твердое вещество и лишь при 120° переходитъ въ жидкость.

Кремнистый водородъ. Это соединеніе, имѣющее составъ SiH_4 , получается въ смѣси съ большимъ количествомъ водорода при раствореніи въ соляной кислотѣ магнія, содержащаго въ себѣ кремній. Такъ какъ газъ окисляется гораздо легче, чѣмъ водородъ, то онъ можетъ быть полученъ въ чистомъ видѣ при сильномъ охлажденіи. Онъ обладаетъ свойствомъ самопроизвольно воспламеняться въ воздухѣ и при этомъ, благодаря образованію колець дыма изъ двуокиси кремнія, производитъ явленія, совершенно сходныя съ фосфористымъ водородомъ. Что касается зависимости самопроизвольнаго воспламененія отъ плотности фосфористаго водорода, то и здѣсь, повидному, отношеніе одинаково.

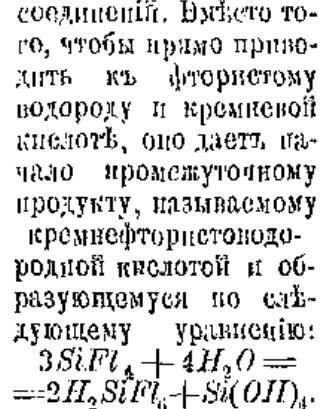
Слѣдовательно, въ то время, какъ кремнистый водородъ и металлъ (стр. 385) по формулѣ слѣдуетъ признать за аналогичныя соединенія, по отношенію къ ихъ химическимъ свойствамъ они обнаруживаютъ весьма значительныя различія. Подобныя же различія наблюдаются у многихъ другихъ соединеній углерода и кремнія аналогичнаго состава.

Фтористый кремній. Кремній соединяется также съ фторомъ, давая соединеніе аналогичнаго состава SiF_4 , газообразное при обыкновенной температурѣ. Фтористый кремній очень легко получается при дѣйствіи фтористаго водорода на двуокись кремнія. Такъ какъ онъ разлагается водою, то нужно устранить вредное дѣйствіе воды, получающейся при этой реакціи, прибавляя вещества, связывающія воду. Проще всего это достигается, если двуокись кремнія съ какимъ-нибудь соеобразнымъ фтористымъ соединеніемъ (например, плавленый шпатель или фтористый кальцій) обрабатывать избыткомъ концентрированной сѣрной кислоты. Вмѣсто двуокиси кремнія, можно брать какой угодно силикатъ, потому что получающаяся фтористоводородная кислота одинаковымъ образомъ дѣйствуетъ на все силикаты.

* Эта реакция очень важна въ аналитическомъ отношеніи, потому что она даетъ средство „разлагать“, т.-е. дѣлать доступными анализу, естественные и искусственные силикаты, которые иначе оказываются очень устойчивыми по отношенію къ химическимъ воздѣйствіямъ. Для этой цѣли силикаты обливаютъ крѣпкой фтористоводородной кислотой (при этомъ приходится употреблять платиновую чашку, такъ какъ другіе сосуды не выдерживаютъ) и выпариваютъ при слабомъ нагреваніи. Въ такомъ случаѣ фтористый кремній улетучивается по мѣрѣ своего образованія и избыточные металлы получаютъ въ видѣ фтористыхъ. Такъ какъ для послѣдующаго анализа они могли бы составить неудобство, то выпариваніе заканчивается съ прибавленіемъ сѣрной кислоты, благодаря чему фтористые металлы переходятъ въ сѣрнистые.

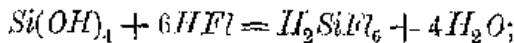
Фтористый кремній при обыкновенной температурѣ—газъ, но подъ давленіемъ и при охлажденіи переходитъ въ жидкость, кипящую около—100°.

Съ водой фтористый кремній также претерпѣваетъ превращеніе, но оно получаетъ по существу иное теченіе, нежели у другихъ галогенныхъ соединений. Вмѣсто того, чтобы прямо приводить къ фтористому водороду и кремневой кислотѣ, оно даетъ начало промежуточному продукту, называемому кремнефтористоводородной кислотой и образующемуся по слѣдующему уравненію:



Въ то время, какъ выделяется кремневая кислота, кремнефтори-

стоводородная растворяется въ водѣ и сообщаетъ ей кислую реакцію. Если нужно получить послѣднюю кислоту, то целесообразно прибавить къ жидкости столько фтористоводородной, чтобы большая часть выделившейся кремневой кислоты снова растворилась:



благодаря этому, выходъ кислоты увеличивается и устраняется неприятная фильтрація.

* Такъ какъ выделяющаяся кремневая кислота скоро закупоривала бы газотводную трубку, то приходится брать обратно поставленную воронку, черезъ которую заставляютъ газъ входить въ воду, или же на дно сосуда съ водой помещаютъ слой ртути, въ которую опускаютъ газотводную трубку (рис. 103).

Кремнефтористоводородная кислота известна только въ водномъ растворѣ. При выпариваніи кислота улетучивается сполна, и если выпари-

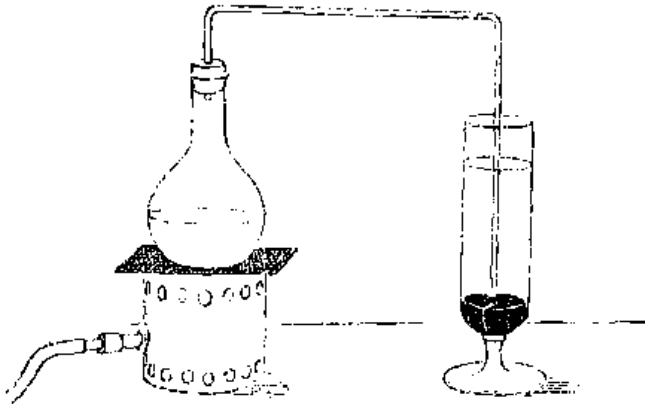


Рис. 103.

ваніе происходило въ стеклянномъ или фарфоровомъ сосудѣ, осталя-
 етъ вытравленное пятно. Это зависитъ отъ того, что кремнефтористо-
 водородная кислота разлагается на фтористый кремній и фтористово-
 дородную кислоту по мѣрѣ того, какъ растворъ выдѣляетъ воду; пер-
 вый, какъ газъ, удаляется, а плавиковая кислота производитъ свое
 обычное разъѣдающее дѣйствіе. Такимъ образомъ, если растворы крем-
 нефтористоводородной кислоты сами по себѣ не разъѣдаютъ стекла, то
 они дѣлаютъ это во всякомъ случаѣ при выпариваніи.

* На этихъ химическихъ процессахъ основывается вытравленіе
 стекла, что служитъ не только для украшенія обычныхъ предметовъ,
 но еще важнѣе оказывается для изготовленія научныхъ приборовъ. Если
 покрыть стеклянную поверхность слоемъ воска, смолы или какого-ни-
 будь другого вещества, способнаго противостоять въ некоторое время
 дѣйствію фтористаго водорода, и удалить въ соответствующихъ мѣ-
 стахъ этотъ слой, то при послѣдующей обработкѣ фтористоводородной
 кислотой поверхность стекла разъѣдается во всѣхъ обнаженныхъ мѣ-
 стахъ, тогда какъ покрытыя мѣста сохраняютъ свою гладкую по-
 верхность.

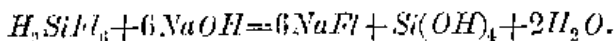
* Для того, чтобы, напримѣръ, градуировать биретку (стр. 184),
 покрываютъ годную для этого трубку желаемой емкости расплавлен-
 нымъ воскомъ и съ помощью дѣлательной машинки на слой воска вы-
 рѣзаютъ требуемые штрихи. Вычертивши затѣмъ цифры, наносятъ
 кистью на штрихи концентрированную фтористоводородную кислоту и
 черезъ нѣсколько минутъ снова обмываютъ ее. Если затѣмъ удалить
 воскъ, то штрихи явятся углубленными линіями на стеклѣ, потому
 что фтористоводородная кислота повсюду, гдѣ она прикасалась къ
 стеклу, часть его перевела въ растворъ.

* Можно произвести вытравленіе дешевой, хотя не такъ удобно, если
 сначала выдѣлять фтористоводородную кислоту, смѣшивая илзавиковый
 шпатъ съ сѣрной кислотой. Въ такомъ случаѣ предметъ, который нужно
 вытравить, помѣщаютъ надъ смѣсью и вытравленіе производится парами
 кислоты, выдѣляющейся изъ смѣси. Это требуетъ значительно болѣе
 продолжительнаго времени, которое зависитъ отъ температуры.

* Вытравленіе произведенное парами, — матовое, тогда какъ жид-
 кая кислота даетъ блестящія линіи. Это зависитъ отъ того, что въ
 первомъ случаѣ выдѣляется только газообразный фтористый кремній
 и остаются прочія составныя части стекла, между тѣмъ какъ во
 второмъ случаѣ стекло въ обнаженныхъ мѣстахъ сплошн провращается
 въ растворимыя вещества. Если къ жидкой кислотѣ прибавить веществъ
 дающихъ на стеклѣ осадокъ, именно щелочныхъ солей фтористоводород-
 ной кислоты, то можно и жидкой кислотой вызвать матовое вытравленіе.

Кремнефтористоводородная кислота представляетъ собой двухоснов-
 ную кислоту, которая образуетъ много трудно растворимыхъ солей.
 Такъ, въ особенности соли щелочныхъ металловъ почти нерастворимы
 въ водѣ, а кремнефтористоводородный барій въ такой степени нера-
 створимъ, что представляетъ одну изъ формъ для аналитическаго от-
 дѣленія барія. Въ кислотомъ растворѣ кислота постоянна; избытокъ ще-
 лочи, напротивъ, разлагаетъ ее, причѣмъ образуются соль кремниевой

кислоты и фтористый металл. Отъ этого зависитъ особенное отноше-
ніе при титрованіи этой кислоты щелочью, напримеръ, ѣдкимъ натромъ.
Если это основаніе прибавлять къ раствору кремнефтористоводородной
кислоты, подкрашенному лакмусомъ, то, конечно, синее окрашиваніе
появляется, когда прибавлено количество ѣдкаго натра, отличающее во-
дороду кислоты. Но черезъ нѣсколько моментовъ эта окраска снова
переходитъ въ красную и такимъ образомъ можно прибавить еще вдвое
больше ѣдкаго натра, прежде чѣмъ растворъ будетъ оставаться про-
должительное время синимъ. Это объясняется слѣдующей реакціей:



Образуется фтористый натрій и свободная кремневая кислота. Такъ
какъ послѣдняя не реагируетъ на лакмусъ, то синее окрашиваніе на-
ступаетъ, послѣ того какъ образуется $6NaF$.

На этомъ отношеніи солей кремнефтористоводородной кислоты
можно обосновать аналитическій методъ опредѣленія щелочныхъ метал-
ловъ, потому что они образуютъ трудно растворимыя соли кремнефто-
ристоводородной кислоты, претерпѣвающія точно такое же разложеніе.

Карборундъ. Изъ другихъ соединеній кремнія слѣдуетъ назвать
еще одно технически важное, именно кремнистый углеродъ или угле-
родистый кремній. Оно представляетъ собой массу зеленоватаго или
чернаго цвѣта, получающуюся при дѣйствіи углерода на двуокись крем-
нія при очень высокой температурѣ электрической печи: $SiO_2 + 3C =$
 $= SiC + 2CO$. Соединеніе отличается весьма значительной твердостью
и поэтому употребляется въ технику въ качествѣ шлифовальнаго мате-
ріала. Въ химическомъ отношеніи это—очень стойкое соединеніе, такъ
какъ съ трудомъ горитъ, причемъ получающаяся двуокись кремнія
покрываетъ поверхность непроницаемымъ для кислорода слоемъ. Спла-
вленнымъ ѣдкимъ натромъ оно медленно измѣняется при доступѣ воз-
духа, причемъ образуются углекислый и кремнекислый натрій.

Въ технику это вещество называется карборундомъ.

ГЛАВА ВОСЕМНАДЦАТАЯ.

Боръ.

Общая свѣдѣнія. Среди неметаллическихъ элементовъ боръ зани-
маетъ довольно обособленное положеніе, потому что его ближайшихъ
родственниковъ слѣдуетъ искать среди metalloвъ, а именно среди метал-
ловъ земель. Но по свойствамъ свободного элемента, а также и его соеди-
неній, неправильно помѣщать боръ среди metalloвъ. Скорѣе всего онъ
подходитъ къ кремнію, отъ котораго, между тѣмъ, отличается инымъ
составомъ своихъ типическихъ соединеній.

Боръ представляетъ твердое вещество, которое можетъ имѣть
нѣсколько различныхъ формъ: одну аморфную и по меньшей мѣрѣ
одну кристаллическую. Аморфный боръ получается пропусканіемъ па-
ровъ его хлористаго соединенія черезъ нагрѣтый натрій или накаливаніемъ

кислороднаго соединенія съ магніемъ, совершенно одинаково, какъ и кремній. Послѣ удаленія примѣсей оцъ представляеть порошокъ черного цвѣта съ плотностью 2,5, который во многихъ отношеніяхъ ведетъ себя подобно углю, только окисляется легче его; особенно легко это происходитъ подъ вліяніемъ сильно окисляющихъ растворовъ уже при комнатной температурѣ.

Смѣсью борнаго ангидрида (см. ниже) съ алюминіемъ получается кристаллическій боръ, называемый за свою твердость борнымъ алмазомъ. Такимъ путемъ оцъ получается не совсемъ чистымъ, особенно оцъ еще содержитъ въ себѣ оцъ приготовления алъмидій. Такъ какъ этотъ металлъ является ближайшимъ родственникомъ элементу, по отношенію къ бору, то продуктъ нужно считать не за химическое соединеніе, но за смѣсь (можетъ быть, съ неизвѣстной въ отдѣльности, алмазоподобной формой алъмидія, изоморфной съ боромъ).

Подобное же свойство имѣеть углеродистый боръ, который получается изъ углерода и бора при очень высокой температурѣ и который также обладаетъ твердостью алмаза. И его, вѣроятно, правильнѣе признать за смѣсь, а не за химическое соединеніе.

Обѣ формы, по всей вѣроятности, стоятъ въ такомъ отношеніи, что аморфный сравнительно съ кристаллическимъ является неустойчивымъ, какъ желтый фосфоръ по сравненію съ краснымъ. Только здѣсь скорость превращенія выше красно-калильнаго жара, повидимому, приближается къ нулю.

Соединительный вѣсъ бора извѣстенъ не очень точно; можно считать $B=11$.

Борная кислота. Изъ соединеній бора самое важное—борный ангидридъ B_2O_3 и соответствующія борныя кислоты, которыя получаютъ изъ ангидрида черезъ присоединеніе элементовъ воды. Предѣльное соединеніе, которое по аналогіи съ ортофосфорной кислотой можетъ быть названо ортоборной кислотой, выражается формулой $B(HO)_3$. Хотя она извѣстна въ свободномъ состояніи, но соли этой кислоты въ точности неизвѣстны. Напротивъ, всѣ извѣстныя соли производятся отъ „конденсированныхъ“ кислотъ.

Въ природѣ борная кислота встрѣчается подѣ именемъ *сиссолина* въ формѣ блестящихъ, обыкновенно слегка окрашенныхъ въ желтоватый цвѣтъ чешуекъ, мягкихъ и гладкихъ на оцъупь и растворимыхъ въ водѣ. Горячая вода растворяеть значительныя количества, холодная относительно немного. Поэтому сырую борную кислоту легко очистить кристаллизацией. Еще успѣшнѣе очистка производится, если борную кислоту превратить въ ея натровую соль, *буру*, а ее послѣ кристаллизаціи разлагать въ концентрированномъ растворѣ какой-нибудь кислотой, напримеръ, соляной; тогда борная кислота выкристаллизовывается въ формѣ бѣлыхъ чешуекъ.

Борная кислота—весьма слабая кислота; соли ее при раствореніи въ водѣ гидролитически расщепляются. Водный растворъ кислоты имѣеть едва замѣтную кислую реакцію и проводить электричество лишь немного лучше чистой воды. Кислоту нельзя также титровать ѣдкимъ натромъ, потому что щелочная реакція наступаетъ постепенно, т.-е. не наблюдается опредѣленнаго отношенія между кислотой и основаніемъ.

При прокаливании борная кислота теряет воду и переходит в ангидрид: $2H_2BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O$. Получающийся ангидрид плавится в стекловидную вязкую массу и может вытягиваться в длинные нити. Сплавленная масса растворяет различные окислы металлов и поэтому может употребляться при паянии; впрочем, для этой цели сь большимъ удобствомъ служатъ болѣе легкоплавкія щелочныя соли борной кислоты.

Борная кислота дѣйствуетъ, какъ довольно сильное антисептическое средство, и поэтому употребляется въ медицинѣ и при солениіи мяса.

Весьма замѣчательное свойство борной кислоты представляетъ то, что она довольно легко улетучивается съ водяными парами, тогда какъ ея ангидридъ оказывается крайне огнестойкимъ. Какъ показываетъ сравненіе съ другими ангидридами, напримѣръ, ангидридомъ сѣрной кислоты, это отношеніе необычное, потому что въ значительномъ большинствѣ случаевъ ангидриды гораздо легче летучи, нежели ихъ гидраты.

Летучесть борной кислоты съ водяными парами обуславливаетъ ея добычаніе. Въ вулканическихъ областяхъ Тосканы изъ нѣдръ земли вырываются пары, содержащія борную кислоту. Сгущая эти пары сначала пропускаемъ въ воду и затѣмъ выпаривая эту воду при болѣе низкой температурѣ, получаютъ кристаллическую борную кислоту. Такъ какъ при этомъ не вся кислота опять уходитъ съ водою, то можно думать, что отношеніе между борной кислотой и водянымъ паромъ при пониженной температурѣ, вѣроятно, гораздо меньше, чѣмъ при болѣе высокой; впрочемъ, относительно этого ничего опредѣленнаго еще неизвѣстно.

Еще легче летитъ борная кислота съ парами виннаго спирта. Здѣсь происходитъ образованіе летучаго соединенія, именно сложнаго ээира (стр. 389). Если спиртъ зажечь, то его пламя окрашивается отъ летучаго борнаго ээира въ зеленый цвѣтъ. Этимъ явленіемъ можно пользоваться для открытія борной кислоты; если она имѣется въ видѣ соли, то нужно только растереть ее съ сѣрной кислотой и смѣсь облить спиртомъ.

Подобно фосфорной и кремневой кислотамъ, у борной кислоты есть различныя „конденсированныя“ кислоты, которыя производятся отъ ортоборной кислоты черезъ потерю воды. Изъ ортоборной непосредственно такимъ путемъ можно получить, только одноосновную „метаборную кислоту“ HBO_2 ; напротивъ, получается гораздо большее разнообразіе, когда вѣскольکو соединительныхъ вѣсовъ борной кислоты сообразно выдѣляютъ элементы воды. Изъ числа многихъ такихъ возможныхъ формъ слѣдуетъ назвать двухосновную тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$, образованіе которой выражается уравненіемъ $4B(OH)_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$. Эта кислота находится въ наиболѣе извѣстной изъ всѣхъ растворимыхъ солей $Na_2B_4O_7$ (бура).

Борная кислота, какъ и кремневая, образуетъ съ щелочными металлами растворимыя соли, тогда какъ всѣ остальные металлы даютъ трудно растворимыя соли. Въ жару соли сплавляются въ стекловидныя массы; въ такомъ состояніи онѣ растворяютъ окислы тяжелыхъ металловъ, давая иногда характерныя окрашиванія. Эти явленія служатъ для аналитическаго распознаванія нѣкоторыхъ металловъ. Прибавленіе солей къ стеклу и эмали сообщаетъ этимъ веществамъ опредѣленныя свойства въ смыслѣ плавкости, тепловаго расширенія и свѣтопреломленія.

Другія соединенія бора. Нагрѣвая аморфный боръ или же смѣсь борнаго ангидрида съ углемъ въ токѣ хлора, получаютъ совершенно такъ же, какъ у кремнія, легко летучее хлористое соединеніе, которое въ сильно охлаждаемомъ прѣмникѣ сгущается въ жидкость. Въ чистомъ состояніи оно безцвѣтно, кипитъ при 17° и во влажномъ воздухѣ сильно дымитъ, разлагаясь отъ воды на борную и соляную кислоты: $BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$. Плотность паровъ даетъ нормальный вѣсъ этого соединенія 117, такъ что въ немъ содержится три соединительныхъ вѣса хлора. Это — рѣшающая причина, почему соединительный вѣсъ бора не выбираютъ такъ, чтобы его соединенія можно было формулировать аналогично съ соединеніями кремнія. Подобныя же причины представляютъ другія галогидныя соединенія бора, которые сейчасъ придется упомянуть.

Треххлористый боръ можно разсматривать, какъ хлористое производное ортоборной кислоты, три гидроксила которой замѣнены хлоромъ. Поэтому нужно предполагать, что онъ получается по общему способу образованія дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на кислоту. Въ самомъ дѣлѣ такая реакція происходитъ $B(OH)_3 + 3PCl_5 = BCl_3 + 3POCl_3 + 3HCl$.

Съ бромомъ боръ образуетъ трехбромистый боръ, совершенно сходный съ хлористымъ.

Трехфтористый боръ получается въ видѣ безцвѣтнаго, очень сильно дымящаго на воздухѣ газа, совершенно сходнаго съ фтористымъ кремніемъ, если нагрѣвать борный ангидридъ съ плавиковымъ шпателью и концентрированной сѣрной кислотой. Въ водѣ BFl_3 растворяется съ сильнымъ разогрѣваніемъ и съ выдѣленіемъ борной кислоты; въ растворѣ остается борофтористоводородная кислота, HBF_4 . Хотя она имѣетъ иной составъ, чѣмъ кремнефтористоводородная кислота, но относительно совершенно одинаково; въ особенности она образуетъ также трудно растворимыя соли со щелочными металлами.

Процессъ совершается по уравненію $4BFl_3 + 3H_2O = 3HBF_4 + BO_2H_3$.

Борофтористоводородную кислоту получаютъ также, если вносить борную кислоту или ея ангидридъ въ чистую фтористоводородную кислоту; H_3BO_3 или B_2O_3 быстро и съ сильнымъ разогрѣваніемъ переходятъ въ растворъ.

Изъ дальнѣйшихъ соединеній бора слѣдуетъ упомянуть азотистый боръ. Онъ получается непосредственнымъ соединеніемъ бора съ азотомъ и образуется большей частью при приготовленіи бора, если не принимать мѣръ для устраненія воздуха; его возможно также получать накаливаніемъ борнаго ангидрида съ углемъ въ токѣ азота. Въ чистомъ состояніи онъ представляетъ бѣлый порошокъ, фосфоресцирующій въ пламени и разлагающійся водянымъ паромъ при слабомъ нагрѣваніи на борную кислоту и амміакъ: $BN + 3H_2O = BO_2H_3 + NH_3$.

ГЛАВА ДЕВЯТНАДЦАТАЯ.

Аргонъ, гелій и родственные элементы.

Аргонъ. Было уже указано (стр. 306), что азотъ, полученный изъ воздуха, отличается нѣсколько большей плотностью отъ „искусственно“

приготовленного, т.-е. выдѣленного изъ химическихъ соединеній. Это вначалѣ заключено было разъяснено, въ концѣ-концовѣ, въ такомъ смыслѣ (Ремей и Ремей 1884), что въ атмосферномъ азотѣ содержится еще другой газъ, который по своему отрицательному отношенію къ химическимъ соединеніямъ походитъ на азотъ и даже значительно превосходитъ его.

Переводя азотъ атмосфернаго воздуха въ негазообразныя соединенія, можно добыть эту составную часть, названную *аргономъ*, въ чистомъ состояніи. Такимъ средствомъ служитъ, напримѣръ, указанное на стр. 337 свойство азота соединяться съ кислородомъ подъ влияніемъ электрическихъ разрядовъ. Получающагося при этомъ двуокиси азота поглощается растворомъ ѣдкаго натра, и такимъ образомъ, прибавляя потребное количество кислорода, можно продолжать реакцію до тѣхъ поръ, пока не израсходуется весь азотъ. Избытокъ кислорода можно потомъ легко удалить съ помощью накаленной мѣди или съ помощью фосфора (стр. 308). Той же самой цѣли можно достигнуть съ помощью нѣкоторыхъ металловъ, напримѣръ, магнія или литія. Наибольше пригодной для этого оказалась смесь извести, магнія и немного натрія.

Остающійся газъ безцвѣтенъ, лишенъ запаха и вкуса и на основаніи плотности имѣетъ нормальный вѣсъ 40. Такимъ образомъ, онъ значительно плотнѣе азота и кислорода. Въ воздухѣ онъ составляетъ 0,009-ю часть по объему и 0,012-ю по вѣсу и его отношеніе къ остальнымъ составнымъ частямъ воздуха не подлежитъ замѣтнымъ колебаніямъ.

Такъ какъ газъ не образуетъ никакихъ соединеній съ другими элементами, то ему нельзя собственно приписать какого-нибудь соединительнаго вѣса. Но на основаніи закона Гей-Люссака (стр. 138) нужно допустить, что если бы онъ давалъ какія-нибудь соединенія, то они должны бы образоваться по простымъ объемнымъ отношеніямъ съ другими газами и поэтому нормальный вѣсъ 40 или кака-я-нибудь дробная часть его должны равняться его соединительному вѣсу. Но какова эта часть, напередъ сказать нельзя.

Экспериментальнымъ путемъ для газовъ установлено соотношеніе между составомъ и ихъ *теплоемкостью*, которое въ данномъ случаѣ разрѣшаетъ нѣсколько вопросовъ. Подъ теплоемкостью разумѣется величина, опредѣляемая отношеніемъ между количествомъ теплоты, сообщеннымъ тѣлу и получающимся при этомъ повышеніемъ температуры. Это отношеніе, очевидно, тѣмъ больше, чѣмъ больше количество вещества, подлежащее опыту. Если отнести его къ одному молю (стр. 154) данного вещества, то эту специальную теплоемкость называютъ *молекулярной теплоемкостью* вещества.

При измѣреніи количества теплоты въ джауляхъ (стр. 117) и измѣреній температуры, какъ обыкновенно въ градусахъ Цельсія, найдены были слѣдующія величины теплоемкости для нѣкоторыхъ газовъ:

кислородъ	O_2	21	углекислый газъ	CO_2	32
азотъ	N_2	20	закись азота	N_2O	33
водородъ	H_2	20	водяной паръ	H_2O	28
окись азота	NO	21	хлористый фосфоръ	PCl_3	68
окись углерода	CO	20	хлороформъ	$CHCl_3$	69
хлористый водородъ	HCl	20			

Согласно этому, наименьшая величина молекулярной теплоемкости 20 и наблюдается у таких газов, которые содержат два соединительных вѣса въ нормальномъ вѣсѣ; при этомъ безразлично, одинаковы или неодинаковы элементы, изъ которыхъ состоитъ газъ.

Но при изслѣдованіи молекулярной теплоемкости аргона получается только 12—величина, которая гораздо меньше, чѣмъ у вѣсѣхъ указанныхъ газовъ. Это привело къ предположенію, что аргонъ по своему составу еще проще этихъ газовъ, т. е. что его нормальный вѣсъ одинаковъ съ соединительнымъ и что формула газообразнаго аргона определяется простымъ знакомъ Ar (а не Ar_2).

Это предположеніе можно проверить по аналогіи. На основаніи химическихъ отношеній ртути получился такой же выводъ; парамъ ртути нужно придать формулу Hg , а не Hg_2 , потому что соединительный вѣсъ и нормальный вѣсъ определены равными 200. Измѣреніе молекулярной теплоемкости ртути, дѣйствительно, дало значеніе 13.

Слѣдовательно, имѣется достаточное основаніе допустить равенство нормального и соединительнаго вѣса аргона и приписать этому элементу соединительный вѣсъ 40, благодаря чему формула газообразнаго аргона Ar .

Въ остальномъ отношеніе аргона сходно съ другими газами. При -187° онъ сжижается подъ обыкновеннымъ давленіемъ.

Если аргонъ въ разрѣженномъ состояніи подвергать дѣйствию электрическихъ искръ, то обнаруживается весьма сложный линейный спектръ. Въ зависимости отъ давленія и электрическихъ условий получаютъ три различныхъ спектра, причемъ свѣтъ трубки кажется синимъ, краснымъ или бѣлымъ.

Гелій. Названіемъ гелій уже съ давнихъ поръ обозначали одинъ неизвѣстный элементъ, о существованіи котораго въ солнечной атмосферѣ догадывались на основаніи присутствія въ спектрѣ весьма яркой и постоянной линіи, лежащей въ желто-зеленой части, которую не удавалось отнести къ какому-нибудь извѣстному на землѣ элементу. Рамсей, открывшій аргонъ, при своихъ изслѣдованіяхъ относительно возможнаго присутствія аргона въ минералахъ, нашелъ такую же линію въ газахъ, выделяющихся при накаливаніи нѣкоторыхъ минераловъ, напримѣръ, клевента, и тѣмъ доказалъ, что она происходитъ отъ сходнаго съ аргонномъ газа, которому онъ далъ названіе *гелія*.

Гелій находится въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ минералахъ, содержащихъ элементъ уранъ, и изъ нихъ добывается при накаливаніи; отъ примѣси азота его можно освободить такъ же, какъ указано при аргонѣ; отъ аргона, одновременно иногда присутствующаго, его приходится отдѣлять диффузіей съ помощью пористой глиняной перегородки (стр. 92).

Гелій оказывается весьма легкимъ газомъ, нормальный вѣсъ котораго только 4; слѣдовательно, онъ вдвое тяжелѣе водорода. Соответственно этому его критическая температура лежитъ очень низко. Въ остальномъ онъ раздѣляетъ свойства аргона и въ особенности имѣетъ также малую молекулярную теплоемкость 12, такъ что его соединительный вѣсъ нужно принять равнымъ нормальному. Съ такимъ значеніемъ $He=4$ гелій является элементомъ съ самымъ малымъ послѣ водорода

соединительнымъ вѣсомъ, поскольку можетъ быть рѣчь о такомъ у элемента, не образующаго какихъ-либо извѣстныхъ соединений.

Затѣмъ въ остаткахъ отъ испаренія жидкаго атмосфернаго воздуха былъ открытъ еще цѣлый рядъ газовъ, характеризующихся своими спектрами и своими плотностями. Всѣ они обладаютъ также низкой молекулярной теплоемкостью и поэтому у всѣхъ нормальный вѣсъ равенъ соединительному. Ихъ названія таковы: *неонъ* ($Nc=20$), *криптонъ* ($Kr > 45$) и *ксенонъ* ($X > 65$). У двухъ послѣднихъ газовъ плотности въ точности еще не опредѣлены, потому что они находятся въ воздухѣ въ крайне незначительныхъ количествахъ.

ГЛАВА ДВАДЦАТАЯ.

Валіиі.

Общія понятія о химіи металловъ. Хотя число металлическихъ элементовъ значительно больше, чѣмъ неметаллическихъ, однако, ихъ химія сравнительно проще и менѣе разнообразна. Это зависитъ отъ того, что большинство важнѣйшихъ соединений металловъ представляютъ собой *соли*. А мы уже вообще видѣли, что свойства солей въ водныхъ растворахъ, въ сущности, опредѣляются свойствами ихъ іоновъ. Такимъ образомъ, если металлъ, напримеръ, серебро, образуетъ только одинъ родъ катионовъ, то, разъ мы знаемъ отношеніе этого катиона, мы знаемъ и отношеніе всѣхъ его солей въ водномъ растворѣ, причемъ аніоны, которые большей частью разсмотрѣны были въ химіи неметалловъ, предполагаются заранѣе извѣстными.

Слѣдовательно, поскольку дѣло идетъ объ отношеніи водныхъ растворовъ, ихъ химія въ главныхъ чертахъ дается знаніемъ металлическихъ іоновъ. Для аналитической химіи представляютъ интересъ почти исключительно водные растворы и для ея предметы, дѣйствительно, нужно почти только еще указаніе отношеній растворимости нѣкоторыхъ трудно растворимыхъ солей; это составляетъ основаніе аналитической химіи. Для общей же химіи нужно добавить еще знакомство съ соединениями въ твердомъ состояніи, а также и съ соединениями несолеобразными или индифферентными, которыя также встрѣчаются у металловъ; вслѣдствіе этого, получается большее разнообразіе.

Но кромѣ того, разнообразіе оказывается въ самихъ іонахъ. Многие металлы образуютъ не только элементарные іоны съ различными свойствами, различія которыхъ зависятъ отъ неодинаковой значности, но, сверхъ того, они могутъ давать съ другими элементами сложные или *комплексные іоны*, имѣющіе особенныя свойства. Получаются, такимъ образомъ, новыя группы веществъ, и въ этомъ направленіи неорганическая химія даетъ массу самыхъ разнообразныхъ фактовъ, которые далеко еще не исчерпаны и во многихъ случаяхъ едва извѣстны даже въ общихъ чертахъ.

Вообще нужно сказать, что каждый анионъ съ каждымъ катиономъ можетъ образовывать соль. По общему правилу, большинство солей въ слабыхъ водныхъ растворахъ значительно распадается на свои іоны, такъ что свойства этихъ растворовъ немного отличаются отъ суммы свойствъ ихъ іоновъ. Поэтому тамъ, гдѣ въ растворахъ солей обнаруживаются специфическія свойства, не соответствующія указанному правилу, съ достоверностью можно заключить, что диссоціація иѣющейся соли незначительна. Такъ какъ эти исключенія сравнительно очень рѣдки, то какъ разъ обратнo получается широкое обобщеніе только-что указанного правила.

Поэтому при послѣдующихъ описаніяхъ различныхъ металловъ мы будемъ обращать главное вниманіе на іоны, которые могутъ получаться изъ металловъ, и вытекающія на первый планъ свойства, существенныя для ихъ характеристики. Этимъ вообще даются уже средства для характеристики и опредѣленія металловъ. Затѣмъ слѣдуетъ химія твердыхъ металлическихъ соединеній, которая достаточно важна съ той или иной стороны и, слѣдовательно, заслуживаютъ упоминанія въ этомъ элементарномъ сочиненіи.

Калій. Между тѣмъ какъ знаніе нѣкоторыхъ соединеній калія можно прослѣдить почти до самыхъ древнихъ памятниковъ культуры, только въ концѣ 18-го столѣтія калійныя соединенія были признаны Маркграфомъ за производныя особаго элемента. Благодаря тому, что углекислый калій готовили изъ виннаго камня, осаждающагося при броженіи въ винныхъ чанахъ, его называли *растительной щелочью* въ противоположность *минеральной щелочи*, углекислому натру или содѣ. Давно уже предполагали, что гидратъ окиси калія или ѣдкое каліе не простое вещество, хотя и не умѣли его разлагать; фактическое доказательство въ пользу того, что въ основѣ калійныхъ соединеній иѣется *металлическій элементъ*, было приведено лишь въ 1807 году Г. Деви, который при помощи электрическаго тока разложилъ гидратъ окиси калія, воспользовавшись для этого только-что открытымъ въ то время вольтовымъ столбомъ.

Послѣ того, какъ калій былъ полученъ такимъ путемъ, некорѣ открытъ былъ чистого химическій способъ, который въ теченіе долгаго времени единственно примѣнялся для полученія калія. Важнѣйшая изъ такихъ реакцій—нагрѣваніе углекислаго калія съ углемъ: получается окись углерода и металлическій калій, который улетучивается въ видѣ пара и спускается въ минеральномъ масле: $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$. Въ новѣйшее время опять возвратились къ электрическому способу, потому что теперь можно дешево получать электрическую энергію въ какомъ угодно количествѣ.

Калій—металлъ серебристо-бѣлаго цвѣта, плавится при 62° и уже при комнатной температурѣ настолько мягокъ, что его можно мять и легко рѣзать ножомъ. При 720° онъ превращается въ паръ синезеленаго цвѣта. Можно показать цвѣтъ паровъ, нагрѣвая металлъ въ стеклянной трубкѣ, наполненной газомъ или паромъ, не содержащимъ кислорода; однако, явленіе можно наблюдать лишь одинъ моментъ, потому

что пары калия быстро развѣдаютъ стекло, которое покрывается чернымъ слоемъ отъ выдѣляющагося кремнія.

Съ кислородомъ калий соединяется крайне легко, поэтому онъ разлагаетъ почти все вещества, содержащія кислородъ. На воздухѣ калий сейчасъ же тускнѣетъ отъ дѣйствія водяного пара, покрываясь слоемъ гидрата окиси калия, и его металлическій блескъ можно видѣть только на свѣжкомъ разлѣвѣ. Если же его запаять въ безвоздушную или наполненную водородомъ трубку, то, расплавляя, можно показать металлическую поверхность и сохранять ее продолжительное время.

Благодаря этому свойству, калий слѣдуетъ сохранять безъ доступа кислорода. Большія количества закупаютъ въ жестяныхъ коробках, меньшія—сохраняютъ въ минеральномъ масле (нефти), потому что оно не содержитъ въ себѣ кислорода. Впрочемъ, оно растворяетъ въ себѣ газообразный кислородъ, и калий скоро покрывается темной коркой, которая, однако, утолщается лишь весьма медленно и довольно хорошо защищаетъ металлъ.

* Весьма замѣчательно, что калий не окисляется (т.-е. окисляется весьма медленно) въ совершенно сухомъ кислородѣ, между тѣмъ какъ малѣйшіе слѣды воды сейчасъ же вызываютъ быструю реакцію. Мы уже раньше встрѣчали примѣры такихъ каталитическихъ ускореній окислительныхъ процессовъ подъ вліяніемъ воды (стр. 383). Такое отношеніе, несмотря на его большое распространеніе, не слѣдуетъ разсматривать какъ совершенно общее, потому что были показаны процессы окисленія (напримѣръ, соединенію окиси азота съ кислородомъ на стр. 314), совершающіеся съ меньшей скоростью и между самымъ тщательнымъ образомъ высушенными веществами.

Относительно соединительнаго вѣса калия самое главное уже было сообщено при хлорѣ (стр. 218). Онъ равняется $K = 39,14$.

Калий-іонъ. Калий способенъ образовывать только одинъ родъ іоновъ, именно, однозначный K^+ ; изъ металлическаго калия іонъ образуется весьма легко и энергично. Этимъ обуславливается, въ сущности, химическія свойства калия, потому что онъ реагируетъ на другія вещества въ такомъ смыслѣ, что переходитъ въ калий-іонъ, т.-е. образуетъ соль. Такъ какъ затѣмъ переходъ твердой соли въ растворъ связанъ вообще лишь съ незначительнымъ измѣненіемъ энергіи, то для реакцій калия неущественно, получается ли при этомъ соль въ растворѣ, или въ твердомъ видѣ.

Примѣры такихъ реакцій уже указывались; можно напомнить о полученіи кремнія и бора изъ ихъ галогидныхъ соединений. Такъ какъ въ этомъ случаѣ получаютъ галогидныя соединенія калия, т.-е. его соли, то это подходит подъ высказанное сейчасъ положеніе.

Количество тепла, которое освобождается при образованіи калий-іона изъ металла, весьма значительно; на основаніи изложеннаго на стр. 198, оно равняется $259J(62K)$.

Если это количество тепла приложить къ теплотѣ образованія аніона, то сумма дастъ теплоту образованія соли въ слабомъ водномъ растворѣ. Для того, чтобы получить отсюда теплоту образованія твердой соли, нужно только отнять теплоту растворенія, или же прибавить ея числен-

ную величину, если раствореніе происходит съ поглощеніемъ тепла, такъ это преимущественно бываетъ у солей калия.

Водные растворы, содержащіе калий-іонъ, безвредны, если нѣтъ другого явснаго соединенія, и не представляютъ никакого другого бросающагося въ глаза свойства. Для высшихъ животныхъ калий-іонъ въ большой концентраціи оказывается ядовитымъ, а въ незначительной, напротивъ, онъ является необходимой составной частью организма. У позвоночныхъ животныхъ онъ находится въ красныхъ кровяныхъ тѣльцахъ.

Открытіе калия-іона въ растворахъ производится съ помощью нѣкоторыхъ кислотъ, способныхъ давать трудно растворимыя калийныя соли. Если, напримѣръ, къ раствору, содержащему калий-іонъ, прибавить раствора хлорной кислоты, то сейчасъ же выпадаетъ кристаллическій осадокъ трудно растворимаго хлорнокислаго калия, когда растворъ не слишкомъ разведенъ относительно іона-калія. То же самое происходитъ отъ прибавленія хлорнокислаго натрія. Для правильнаго пониманія совершающихся при этомъ процессовъ нужно предпослать нѣкоторыя общія разсужденія.

Растворимость. Подъ растворимостью разумѣется отношеніе между количествомъ раствореннаго вещества и количествомъ растворителя въ насыщенномъ растврѣ. Понятія, которыми здѣсь пользуются, правда, указывались уже раньше (стр. 210); однако, въ присутствіи нѣсколькихъ солей отношенія отчасти усложняются, такъ что необходимо разсмотрѣть ихъ въ связи еще разъ.

Если сдѣлать твердое вещество и жидкость ¹⁾, то нѣкоторое количество твердаго вещества переходитъ въ жидкость. Этотъ процессъ не происходитъ безъ конца, но самъ себѣ ставитъ нѣкоторый предѣлъ, потому что послѣ растворенія нѣкотораго количества твердаго вещества дальнейшій переходъ прекращается и растворъ оказывается „насыщеннымъ“.

Существеннымъ пунктомъ является то, что насыщеніе устанавливается по отношенію къ какому-нибудь опредѣленному веществу и *измѣняется, когда измѣняется это вещество*. Такимъ образомъ, различныя полиморфныя формы даннаго вещества имѣютъ *различныя* концентраціи насыщенія по отношенію къ одному и тому же растворителю. Здѣсь имѣется общее правило, по которому растворимость самой устойчивой формы всегда оказывается наименьшей, и болѣе неустойчивыя формы соответственно ихъ неустойчивости всегда бывають болѣе растворимыми (стр. 252).

Растворы съ меньшей концентраціей, нежели концентрація насыщеннаго раствора, называются *ненасыщенными*; растворы съ болѣею концентраціей—*пересыщенными*. Оба рода растворовъ сами по себѣ устойчивы, пересыщенные неустойчивы безпредѣльно, пересыщенные въ извѣстныхъ предѣлахъ, которые зависятъ отъ природы веществъ и тем-

¹⁾ Растворы могутъ образоваться изъ веществъ во всѣхъ трехъ агрегативныхъ состояніяхъ и возможны во всѣхъ трехъ состояніяхъ, такъ что могутъ быть твердые, жидкіе и газообразные растворы твердыхъ, жидкихъ и газообразныхъ веществъ. Но изъ нихъ жидкіе растворы твердыхъ тѣлъ по своему значенію настолько преобладають, что размышенія сначала должны ограничиваться ими.

пература. Но если насыщенный раствор привести в соприкосновение съ твердымъ веществомъ, то въ растворъ переходитъ столько вещества, что устанавливается концентрація, соотвѣтствующая насыщенію. Въ случаѣ же переиспещеннаго раствора выдѣлится столько твердаго вещества, что достигается тотъ же самый результатъ.

* Отсюда, между прочимъ, вытекаетъ, что растворъ, насыщенный относительно неустойчивой формы полиморфнаго вещества, долженъ быть перенасыщеннымъ относительно устойчивой формы и наоборотъ. Равновѣсіе возможно лишь постѣ того, какъ совершенно исчезла неустойчивая форма и превратилась въ устойчивую. Это объясняетъ ускоряющее вліяніе, которое оказываетъ всякій растворитель на такія превращенія.

Когда превышаетъ степень перенасыщенія (например, черезъ охлажденіе раствора вещества, растворимость котораго возрастаетъ съ температурой), тогда растворъ выходитъ изъ состоянія, при которомъ самопроизвольно ничего не выдѣляется, въ такое, когда и безъ присутствія твердой фазы наступаетъ выдѣленіе. Первое состояніе называютъ метастабильнымъ, второе лабильнымъ. Границу между обоими состояніями трудно опредѣлять; впрочемъ, рѣзко выраженные формы обонхъ состояній обнаружить легко.

Если къ насыщенному раствору прибавить небольшія количества какого-нибудь другого вещества, то равновѣсіе измѣняется пообщу лишь немного, т.-е. растворъ остается почти насыщеннымъ.

Въ отдѣльныхъ случаяхъ, повидимому, бывають большія отступленія отъ этого правила. Такъ, уже на стр. 225 было указано, что растворимость іода въ чистой водѣ весьма незначительна, но что въ водѣ можно растворить большія количества іода, если въ ней заключастся іодъ-іонъ. Тамъ же разъяснено было, что іодъ растворяется не какъ таковой, но связанный съ іодомъ-іономъ въ новый іонъ J_3^- . Этотъ іонъ отчасти также распадается на обыкновенный іонъ J^- и свободный іодъ J_2 , который находится въ концентраціи, соотвѣтствующей растворимости іода въ чистой водѣ.

Слѣдовательно, въ такихъ случаяхъ, когда растворимость видимо увеличивается, всегда можно будетъ сказать, что перешедшее въ растворъ вещество претерпѣло измѣненіе, въ силу котораго его дѣйствительная концентрація оцѣлилась меньше, нежели кажущаяся.

Но, помимо такого увеличенія растворимости, наблюдаются также и *уменьшеніе* ея. Оно вступаетъ именно у солей при вполне опредѣленныхъ отношеніяхъ, и къ разсмотрѣнію ихъ мы имѣемъ въ виду теперь перейти.

Отношеніе солей. Общимъ законамъ растворимости подчиняются прежде всего соли, хотя у нихъ процессъ растворенія болѣе сложнаго характера, такъ какъ соли переходятъ въ растворъ не безъ измѣненій, но отчасти распадаются на іоны. А опыты учить, что и для солей при каждой температурѣ существуетъ опредѣленная растворимость и что незначительныя прибавленія постороннихъ веществъ вообще не имѣють замѣтнаго вліянія на растворимость.

Но очень большое вліяніе оказываютъ такіи постороннія соли, которыя *имѣють одинъ общій съ данною солю іонъ*.

Если приготовить, например, насыщенный раствор трудно растворимаго хлорнокислаго калия (стр. 214), то его можно смѣшивать съ растворами другихъ солей, какъ хлористый натрій, сернокислая магнезія и т. д., причемъ осажденіи не происходитъ. Но если прибавить раствора какой-нибудь калийной соли, например, хлористаго калия, или какой-нибудь другой соли хлорной кислоты, например, хлорнокислаго натрія, то сейчасъ же образуется ясный осадокъ хлорнокислаго калия.

Это явленіе имѣетъ общее значеніе: *всякій насыщенный раствор какой-нибудь соли становится пересыщеннымъ относительно этой соли, разъ только въ растворъ увеличивается концентрація одного изъ ея іоновъ.* Выдѣляется ли затѣмъ соль, это зависитъ отъ того, пересыщенъ ли получающійся растворъ изъ такой степени, что наступаетъ самопроизвольное образованіе твердой фазы, или же онъ остается еще въ метастабильной (стр. 116) области. Эти отношенія опредѣляются природою соли и степенью пересыщенія.

Далѣе, пересыщенный растворъ хлорнокислаго калия получается въ томъ случаѣ, когда растворъ какой-нибудь калийной соли смѣшивается съ растворомъ хлорнокислой соли, т. е. когда въ одномъ и томъ же растворѣ встрѣчаются калий-іонъ и іонъ хлорной кислоты. Если концентрація обоихъ іоновъ не слишкомъ мала, то сейчасъ же наступаетъ переходъ метастабильной границы, и выдѣляется твердая соль.

Такимъ образомъ, вообще можно сказать, что, когда въ растворѣ встрѣчаются іоны трудно растворимой соли, то эта соль будетъ выдѣляться, если перейдена ея метастабильная граница. Для такого выдѣленія существенно важны оба іона; именно, опытъ съ насыщеннымъ растворомъ хлорнокислаго калия учитъ, что оба іона могутъ взаимно замѣщаться въ своей концентраціи. Дѣло въ томъ, что когда изъ раствора, насыщеннаго относительно чистаго хлорнокислаго калия, выдѣляется эта соль, вслѣдствіе увеличенія іона хлорной кислоты безъ соотвѣтствующаго увеличенія калия-іона, то въ остающемся растворѣ должно содержаться гораздо меньше калия-іона, чѣмъ въ первоначальномъ насыщенномъ растворѣ. Подобное разсужденіе применимо и къ другому опыту, т. е. когда увеличивается калий-іонъ, а іонъ хлорной кислоты не измѣняется. Слѣдовательно, въ то время, какъ растворъ индивидуальнаго вещества можетъ быть насыщеннымъ только при одной опредѣленной концентраціи раствора, состояніе насыщенія раствора какой-нибудь соли возможно при весьма различныхъ концентраціяхъ ея іоновъ; если только одна концентрація возрастаетъ, то другая должна соотвѣтственно уменьшаться.

Теорія равновѣсія растворовъ. Представленные сейчасъ отношенія являются необходимыми слѣдствіями закона дѣйствія массы, если іоны солей разсматривать, какъ самостоятельные компоненты.

Возьмемъ простѣйшій случай соли, состоящей изъ двухъ однозначныхъ іоновъ, и назовемъ концентраціи обоихъ іоновъ a и b , концентрацію недиссоциированной части c , тогда для *каждаго* раствора соли по общему закону дѣйствія массы (стр. 317) должно существовать уравненіе $a \cdot b = k \cdot c$.

Въ немъ k представляетъ „константу равновѣсія“, которая зависитъ еще отъ температуры.

И для насыщеннаго раствора должно имѣть силу то же самое уравненіе. Обозначая соответствующія величины черезъ a_0 , b_0 , c_0 , уравненіе измѣняется въ

$$a_0 \cdot b_0 = k \cdot c_0.$$

Въ правой части этого уравненія стоятъ величины, постоянныя при данной температурѣ. Въ томъ случаѣ, когда просто соль растворяется въ водѣ, образуются два іона въ одинаковой концентраціи ¹⁾, а потому и $a_0 = b_0 = \sqrt{k c_0}$ имѣютъ опредѣленную величину. Эта величина измѣняется съ температурой и поэтому растворимость чистыхъ солей вполне подчиняется изложеннымъ выше общимъ законамъ.

Напротивъ, если два іона присутствуютъ въ различной концентраціи, какъ это бываетъ при смѣшиваніи растворовъ различныхъ солей, то для равновѣсія необходимо, чтобы произведеніе двухъ концентрацій a_0 и b_0 получало исполнѣ опредѣленное значеніе. Такимъ образомъ, чѣмъ больше одна концентрація, тѣмъ меньше должна быть другая для того, чтобы наступило равновѣсіе. Поэтому произведеніе $a_0 b_0$, соответствующее равновѣсію, называютъ *произведеніемъ растворимости*. У трудно растворимыхъ солей оно мало, у легко растворимыхъ — велико. Если въ растворѣ произведеніе наличныхъ іоновъ больше, чѣмъ произведеніе растворимости соответствующей соли, то растворъ оказывается пересыщеннымъ относительно этой соли, и должно выдѣлиться въ твердомъ состояніи столько соли, чтобы въ остающемся растворѣ получалась величина произведенія растворимости.

Если произведеніе $a \cdot b$ въ растворѣ меньше, чѣмъ произведеніе растворимости соответствующей соли, то растворъ поглощаетъ твердую соль.

Въ этихъ простыхъ положеніяхъ заключается вся теорія осажденія и растворенія солеобразныхъ осадковъ. Какъ ни кажется она проста, приложенія ея разнообразны и впоследствии мы не разъ еще найдемъ случаи пользоваться разъясненіемъ, даваемымъ этой формулой.

* Въ одномъ литрѣ при 15° растворяется, напримѣръ, 15,4 гр. или 0,111 моля хлорнокислаго калия. Такъ какъ такой разведенный растворъ почти сполна распадается на свои іоны, то и $a_0 = 0,111$ и $b_0 = 0,111$. Отсюда слѣдуетъ $a_0 b_0 = k c_0 = 0,0123$.

* Теперь пусть данъ растворъ, содержащій 0,5 моля калия-іона въ литрѣ, и мы прибавляемъ къ нему равный объемъ раствора хлорной кислоты, содержащаго 1 моль въ литрѣ. Благодаря этому, концентрація калия-іона понижается до 0,25, концентрація же іона хлорной кислоты до 0,5; произведеніе обѣихъ, слѣдовательно, равно 0,125. Это значеніе во много разъ больше выше найденнаго значенія 0,0123, которое соответствуетъ равновѣсію хлорнокислаго калия относительно воднаго раствора. Для того, чтобы установилось равновѣсіе, должно выдѣлиться

¹⁾ Концентрація здѣсь, какъ и вездѣ въ уравненіяхъ равновѣсія, измѣряется молями въ литрѣ. Въ системѣ было бы правильнѣе вычислять моли въ куб. саят. (стр. 317), но такъ какъ, благодаря этому, получаются очень малыя числа, то практичнѣе пользоваться производной единицей моль/литрѣ.

столько твердой соли, чтобы произведение остающихся концентрацій получало значеніе 0,0123.

* А при выдѣленіи твердой соли оба іона исчезаютъ въ одинаковомъ количествѣ. Называя черезъ x измѣренное въ моляхъ количество твердой соли, которое будетъ выдѣляться, имѣемъ $(a-x)(b-x) = 0,0123$. Такъ какъ согласно допущенію $a=0,25$ и $b=0,5$, то, следовательно, $x=0,208$, т. е. выдѣляется наибольшая часть калия-іона, тогда какъ остается $a-x=0,042$, т. е. шестая часть первоначальнаго количества.

* Изложенныя до сихъ поръ отношенія получаютъ болѣе сложный характеръ, когда дѣло касается солей уже не изъ однозначныхъ іоновъ. Но такъ какъ черезъ это измѣняются не общія отношенія, но лишь численные законы, то соответствующія формулы пока не требуется излагать.

Другія реакціи на калий-іонъ. Число трудно растворимыхъ солей калия не велико, такъ что для калия-іона имѣется не много реакцій осажденія. Для аналитическихъ цѣлей пользуются особенно двумя кислотами, калийными соли которыхъ трудно растворимы: винной кислотой и хлороплатиноводородной кислотой.

Винная кислота $H_2C_4O_6H_4$ представляетъ органическое соединеніе; два водорода, стоящіе впереди, показываютъ, что это — кислота двухосновная. Поэтому она даетъ кислую и нейтральную соль; изъ нихъ трудно растворяется только первая. Если растворъ, содержащій калий-іонъ, смѣшать съ растворомъ винной кислоты, то получается соль $KHC_4O_6H_4$ въ видѣ кристаллическаго порошка.

При этомъ, однако, нужно обращать вниманіе на нѣкоторыя обстоятельства, существенныя для успѣха реакціи.

Прежде всего винная кислота — не сильная кислота; ея растворы содержатъ преимущественно недиссоціированную винную кислоту и іоны H^+ и $HC_4O_6H_4$. Послѣдніе имѣютъ рѣшающее значеніе, потому что, встрѣчаясь съ калиемъ-іономъ, они даютъ трудно растворимый осадокъ; всѣ условія, уменьшающія концентрацію іона винной кислоты, будутъ, следовательно, вредить также образованію осадка и дѣлать реакцію менѣе чувствительной.

Изъ такихъ вліяній важное значеніе имѣетъ именно водородъ-іонъ. Если винную кислоту прибавлять къ раствору, содержащему калий-іонъ и много водорода-іона, то послѣдній соединяется съ наличнымъ іономъ винной кислоты, давая недиссоціированную винную кислоту, и концентрація остающагося іона винной кислоты легко можетъ упасть ниже той величины, которая требуется для осажденія. По той же самой причинѣ *растворяющими образамъ* дѣйствуютъ на осадокъ сильныя кислоты, напримѣръ, хлорноводородная кислота. Онѣ уничтожаютъ въ насыщенномъ растворѣ имѣющійся іонъ винной кислоты, предоставляя свой водородъ для образованія недиссоціированной винной кислоты, и поэтому новое количество виннокислаго калия должно перейти въ растворъ для того, чтобы установилось равновѣсіе.

Такое дѣйствіе можетъ, очевидно, наступать только тогда, когда имѣющійся въ виду аніонъ принадлежитъ слабой, т. е. мало диссоци-

рующей, кислотъ, такъ какъ анионъ сильной кислоты, не имѣющей склонности соединяться съ водородомъ, незначительно замѣняется отъ присутствія водороднаго іона. Поэтому такъ же, напримѣръ, растворимость хлорнокислаго калия и калийной соли хлороплатиноводородной кислоты, о которой сейчасъ придется упомянуть, замѣтно не замѣняется отъ присутствія сильныхъ кислотъ, т.-е. водорода-іона. Итакъ, можно замѣтить себѣ правило, что трудно растворимыя соли слабыхъ кислотъ большей частью растворятся въ сильныхъ кислотахъ, а трудно растворимыя соли сильныхъ кислотъ въ нихъ не растворяются.

* Такимъ образомъ, когда имѣется кислый растворъ, въ которомъ хотить открыть калий-іонъ съ помощью винной кислоты, тогда концентрацію водорода-іона нужно по возможности уменьшить. Это можно сдѣлать, тщательно нейтрализуя растворъ съ лакмусомъ какимъ-нибудь другимъ основаніемъ, напримѣръ, ѣдимымъ натромъ. Впрочемъ, скорее достигаютъ цѣли, прибавляя неопредѣленное количество натровой соли какой-либо слабой кислоты, напримѣръ, уксусной. Тогда анионъ уксусной кислоты соединяется съ наибольшей частью имѣющагося водорода-іона въ недиссоциирующую уксусную кислоту и остатокъ водорода-іона уже не оказываетъ вреднаго дѣйствія. Такой способъ ослабленія водорода-іона даетъ очень хорошіе результаты въ химіи, и мы не разъ будемъ имѣть случай возвращаться къ нему.

* Дальнѣйшее обстоятельство, съ которымъ приходится считаться при испытаніи на калий-іонъ съ помощью винной кислоты, это—продолжительность, съ которой сохраняются пересыщенные растворы кислаго виннокислаго калия. Если даже произведеніе растворимости довольно значительно превышено, то въ первое время осадокъ не образуется, такъ что получается впечатлѣніе, что какъ-будто калия-іона нѣтъ. При сильномъ взбалтываніи жидкости соль выдѣляется скорѣе; еще лучше дѣйствуетъ внесеніе „зародышной“, т.-е. крайне незначительныхъ слѣдовъ твердой соли. Подходящій препаратъ получаютъ, растирая немного кислаго виннокислаго калия въ тонкій порошокъ съ стократнымъ по вѣсу количествомъ какого-нибудь растворимаго вещества, напримѣръ, азотнокислаго натрія; если къ испытываемой жидкости, послѣ того какъ прилита винная кислота, внести совсемъ незначительное количество указанной смѣси и хорошо встряхнуть жидкость, то явленіе пересыщенія становится невозможнымъ; поэтому, въ томъ случаѣ, если произведеніе растворимости перейдено, то непременно получится осадокъ.

Другой реактивъ для осажденія калия-іона, которымъ широко пользуются именно для количественныхъ опредѣленій, представляетъ хлороплатиноводородная кислота, иногда невѣрно называемая хлорной платиной. Это соединеніе имѣетъ составъ H_2PtCl_6 и по формулѣ походить на кремнефтористоводородную кислоту, H_2SiF_6 (стр. 410). Сходство выражается такъ же въ томъ, что обѣ даютъ трудно растворимыя соли съ калиемъ-іономъ, но въ то время, какъ кремнефтористоводородная кислота даетъ такую же соль и съ натріемъ-іономъ, а потому не можетъ служить для раздѣленія обоихъ элементовъ, хлороплатинатъ натрія въ противоположность хлороплатинату калия весьма легко растворимъ въ водѣ и винномъ спирту.

Поэтому, если къ раствору калия-иона прибавить хлороплатиноводородной кислоты, то уже при весьма малых концентраціяхъ калия наступаетъ превышеніе произведенія растворимости и выдѣляется соль K_2PtCl_6 въ видѣ желтаго осадка, который подъ микроскопомъ является въ формѣ правильныхъ прозрачныхъ октаэдровъ. Отъ прибавленія алкоголя реакція становится гораздо болѣе чувствительной, потому что въ алкогольъ соль растворяется гораздо труднѣе, чѣмъ въ водѣ.

Такъ какъ хлороплатиноводородная кислота сильно дессоцируетъ подобно хлористоводородной, то въ противоположность винной кислотѣ не важно также присутствіе или отсутствіе подорода-иона.

Гидратъ окиси калия. Калий бурно реагируетъ съ водой; при этомъ выдѣляется водородъ, обыкновенно воспламеняющійся отъ сильного повышенія температуры, и калий переходитъ въ гидратъ окиси калия: $2H_2O + 2K = 2KOH + H_2$.

Пламя горящаго водорода красновато-фіолетоваго цвѣта; это зависитъ отъ калия, сообщающаго такую окраску пламени, въ которомъ онъ присутствуетъ. Получающійся гидратъ окиси калия обыкновенно не сразу растворяется въ водѣ, но образуетъ сплавленный расплавленный шарикъ, не смачивающійся водой, благодаря своей высокой температурѣ; когда весь калий прореагировалъ и пламя погасло, то шарикъ въ некоторое время еще кружится на водѣ, пока его температура не понизится настолько, что наступитъ смачиваніе. Тогда онъ растворяется съ такимъ значительнымъ выдѣленіемъ тепла, что со взрывомъ образуется водяной паръ и мелкія частицы горячей массы разлетаются во все стороны. Такъ какъ гидратъ окиси калия дѣйствуетъ сильно разбѣдающимъ образомъ, то эти частички могутъ причинить большой вредъ, такъ что, своевременно покрывал сосудъ, слѣдуетъ предупредить разбрызгиваніе.

Гораздо слабѣе калий дѣйствуетъ на воду, если металлъ растворить въ ртути. Этотъ растворъ называютъ *амальгамой* калия. Амальгама—общее названіе металлическихъ сплавовъ, содержащихъ ртуть, и готовится въ лабораторіи раствореніемъ металлическаго калия въ ртуть, причемъ выдѣляются довольно значительныя количества тепла.

Въ большихъ количествахъ гидратъ окиси калия получается дѣйствіемъ амальгамы калия на воду, причемъ амальгаму готовятъ электролитическимъ путемъ. При электролизѣ раствора хлористаго калия хлоръ идетъ къ аноду, а калий къ катоду. Если послѣдній сдѣлать изъ металлической ртути, то калий растворяется и даетъ амальгаму калия (стр. 196). Въ другой части аппарата амальгама разлагаетъ воду съ образованіемъ гидрата окиси калия и водорода по вышеуказанному уравненію; ртуть, отдѣленная отъ ѣдкаго калия, снова поступаетъ въ катодное пространство.

Точно такъ же можно готовить электролитически растворъ гидрата окиси калия, употребляя анодъ изъ какого-либо другого металла, напримѣръ, желѣза. Тогда калий вообще не выдѣляется, а выдѣляется только водородъ, причемъ одновременно получается гидратъ окиси калия. Было уже замѣчено (стр. 196), что этотъ процессъ можно представить такимъ образомъ, что сперва получается калий, который затѣмъ,

реагируя съ водою, даютъ вторичный продуктъ, именно гидратъ окиси калия и водородъ. Иначе, вѣроятно, болѣе правильно можно представлять водородъ, какъ первичный, допуская, что водородъ-ионъ, присутствующій въ малыхъ количествахъ въ водѣ, разрывается и даетъ водородъ. Соответствующее количество гидроксильнаго іона остается въ растворѣ и образуетъ съ калиемъ-иономъ гидратъ окиси калия. По мѣрѣ потребления водородъ-иона, изъ воды образуется новое количество этого іона. Практически оба представленія приводятъ къ одному и тому же результату, и соображенія, которыя позволяютъ признать лучшимъ то или другое, не стоитъ приводить въ этомъ мѣстѣ, такъ какъ ничего существеннаго съ ними не связано.

* Указанный сейчасъ методъ представляется проще ранѣе описаннаго ртутнаго метода. Но онъ встрѣчаетъ весьма серьезное затрудненіе, такъ какъ приходится тщательно отдѣлять катодное пространство, гдѣ образуется бѣлое кали отъ аноднаго пространства, въ которомъ выдѣляется хлоръ, такъ какъ иначе оба вещества стали бы реагировать другъ на друга. Выбѣтъ ея тѣмъ нужно непрерывно пропускать электрическій токъ. Обыкновенно применяемыя перегородки изъ пергаментной бумаги, животного пузыря или мины не выдерживаютъ при этомъ дѣйствія хлора и калийной щелочи и осуществленіе метода зависитъ отъ удовлетворительнаго разрѣшенія „вопроса о діафрагмахъ“.

Далѣе, гидратъ окиси калия получаютъ химическимъ путемъ, разлагая углекислый калий въ слабомъ растворѣ гидратомъ окиси кальція, который имѣетъ формулу $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и реакція протекаетъ по уравненію: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{KOH} + \text{CaCO}_3$. Для объясненія процесса можетъ служить слѣдующее.

Гидратъ окиси кальція—вещество, мало растворимое въ водѣ; литръ воды растворяетъ менѣе 2 гр. его; углекислый кальцій—трудно растворимая соль, растворимость которой, по крайней мѣрѣ, въ сто разъ меньше, тѣмъ у гидрата окиси кальція; углекислый калий и гидратъ окиси калия, напротивъ, оказываются легко растворимыми солями. Если смѣшать растворъ углекислаго калия съ твердымъ гидратомъ окиси кальція, то, соответственно указанной растворимости, окиси кальція растворяется немного. Тогда въ растворѣ содержится іоны Ca^{++} , OH^- , K^+ и CO_3^{--} . Изъ четырехъ солей, которыя могутъ изъ нихъ образоваться, углекислый кальцій имѣетъ наименьшее произведеніе растворимости и, такъ какъ имѣющіяся величины концентрацій Ca^{++} и CO_3^{--} даютъ гораздо большее произведеніе, то углекислый кальцій долженъ выдѣляться въ осадокъ.

Когда, вслѣдствіе осажденія, концентрація кальція-іона уменьшилась, тогда должно перейти въ растворъ новое количество гидрата окиси кальція; кальцій-ионъ снова осаждается іономъ угольной кислоты, и такимъ образомъ при недостаточномъ количествѣ гидрата окиси кальція процессъ продолжается до тѣхъ поръ, пока концентрація іона угольной кислоты не достигнетъ того малого значенія, которое соответствуетъ растворимости углекислаго кальція. Въ растворѣ на ряду съ этими весьма незначительными количествами іоновъ кальція и угольной кислоты остаются только калий-ионъ и гидроксиль-ионъ, т. е. получается гидратъ окиси калия.

* При этомъ слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что, благодаря возрастанію концентраціи гидроксила-іона, въ теченіе этого процесса растворимость гидрата окиси кальція постепенно уменьшается, т.-е. достаточно все меньшей концентраціи кальція-іона для достиженія произведенія растворимости гидрата окиси кальція. Благодаря этому, остающееся въ результатѣ количество іона угольной кислоты оказывается больше, чѣмъ у чистаго раствора углекислаго кальція. Это обстоятельство тѣмъ больше выступаетъ на первый планъ, чѣмъ концентрированнѣе становится растворъ по отношенію къ гидроксиду. Поэтому процессъ нужно вести въ разведенномъ растворѣ (не выше $S\frac{0}{10}$) для того, чтобы разложеніе происходило достаточно полно.

Методъ, какъ видно, представляетъ собой приложеніе общаго положенія, по которому изъ раствора, заключающаго различныя іоны, выделяется соединеніе того іона, для котораго превышено произведеніе растворимости.

Практически процессъ ведутъ при температурѣ кипѣнія. Углекислый кальцій выделяется на холоду въ болѣе растворимой аморфной формѣ, которая лишь медленно переходитъ въ болѣе устойчивую и менѣе растворимую; при кипѣніи, напротивъ, превращеніе совершается весьма быстро. Вернуть избытокъ гидрата окиси кальція и кипятить до тѣхъ поръ, пока проба остывшейся жидкости не обнаруживаетъ больше при насыщеніи какой-нибудь кислотой пузырьковъ выделяющейся углекислоты. Такъ какъ горячій растворъ разъѣдаетъ стекло и фарфоръ, то пользуются жезъными сосудами, которые противостоятъ дѣйствию ѣдкаго кали.

Выпариваніемъ раствора получается твердый гидратъ окиси калия, KOH , обыкновенно называемый просто *кали*. При этомъ обнаруживается та особенность, что твердое вещество не выделяется при определенной концентраціи, какъ это бываетъ у другихъ солей, когда выпаривается кипящій растворъ, но растворъ остается все время жидкимъ, по мѣрѣ повышенія точки кипѣнія, и въ результатѣ жидкость представляетъ силвазанный гидратъ окиси калия.

* Изъ этого не слѣдуетъ, что твердый гидратъ окиси калия растворимъ въ водѣ во всѣхъ отношеніяхъ; такого соотношенія между твердымъ и жидкимъ веществомъ вообще никогда не бываетъ. Но можно сказать, что *плѣть насыщеннаго раствора гидрата окиси калия въ водѣ, упругость пара котораго при температурѣ насыщенія равна одной атмосферѣ*.

* При всѣхъ температурахъ между точкой замерзанія насыщеннаго раствора ѣдкаго кали и точкой плавленія безводнаго ѣдкаго кали существуютъ насыщенные растворы кали въ водѣ, т.-е. жидкости, состоящія изъ ѣдкаго кали и воды и находящіяся въ равновѣсіи съ твердымъ кали. Каждая изъ этихъ жидкостей при своей температурѣ равновѣсія или насыщенія имѣетъ определенную упругость пара. Она приближается къ нулю на обоихъ концахъ только-что рассмотрѣннаго ряда состояній. Съ одной стороны, упругость пара насыщеннаго при низкой температурѣ раствора, поистинѣ, весьма незначительна, съ другой — первая порціи воды такъ прочно связываются сплавленнымъ

ѣдкими кали, что упругость пара этой жидкости, несмотря на высокую температуру, имѣетъ весьма малую величину. Между этими двумя крайними предѣлами упругость пара насыщеннаго раствора должна измѣняться такъ, что здѣсь наблюдается максимальное значеніе. У большинства солей этотъ максимумъ лежитъ выше давленія одной атмосферы, у ѣдкаго кали — ниже.

* Слѣдовательно, если кипятить растворъ ѣдкаго кали при достаточно низкомъ давленіи, то можно наблюдать выдѣленіе твердаго вещества точно такъ же, какъ оно наступаетъ у большинства другихъ веществъ, когда кипяченіе производится при обыкновенномъ атмосферномъ давленіи.

На чертежѣ 104 *kk* представляетъ схематически линію упругостей пара насыщеннаго раствора ѣдкаго кали, какъ функцію состава насыщеннаго раствора, причемъ общее количество ѣдкаго кали въ растворѣ

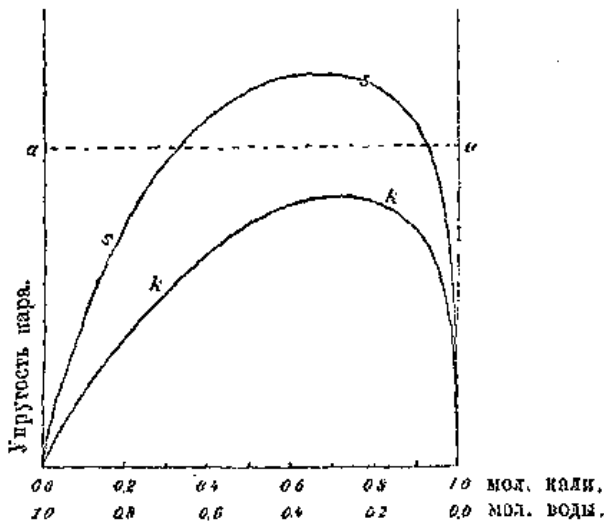


Рис. 104.

плюсъ вода принято за единицу; *aa* обозначаетъ атмосферное давленіе и *ss* — линію упругостей пара какой-либо другой соли, обнаруживающей выдѣленіе твердаго вещества при кипяченіи подъ атмосфернымъ давленіемъ. Линіи начерчены только для наглядности и не выражаютъ результаты измѣреній; такіа измѣренія у ѣдкаго кали еще не были произведены.

Химическія свойства гидрата окиси калия. Гидратъ окиси калия или ѣдкое кали является типическимъ сильнымъ основаніемъ. Въ водныхъ растворахъ око въ сильной степени распадается на свои іоны и поэтому свойства гидроксид-іона выражены очень рѣзко. Уже въ значительномъ разжиженіи лакмусъ окрашивается въ синий, фенолфталеинъ — въ красный цвѣтъ. Болѣе концентрированныя растворы производятъ ощущеніе мыла, потому что растворяютъ кожу пальцевъ и превращаютъ ее въ слизистую массу; такое же растворяющее дѣйствіе они обнару-

живають по отношенію къ жирамъ, рогу, волосамъ и подобнымъ животнымъ веществамъ. Различныя кислоты кали нейтрализуетъ, т.-е. переводитъ въ калийныя соли, а нейтральныя соли другихъ металловъ разлагаетъ большей частью такъ, что получаютъ калийныя соли и металлы выдѣляются въ видѣ гидратовъ окисей.

Такъ какъ послѣдняя реакція имѣетъ во многихъ случаяхъ примѣненіе въ анализѣ и техникѣ, то необходимо нѣсколько остановиться на ней. Если къ раствору соли, металлъ которой образуетъ трудно растворимый гидратъ, прибавить раствора ѣдкаго кали, то выпадаетъ гидратъ окисла, потому что кали вноситъ въ растворъ столько гидроксиднаго іона, что произведеніе растворимости соответствующаго гидрата окисла значительно превышаетъ. А такъ, какъ гидраты окисловъ почти всѣхъ металловъ, кромѣ щелочныхъ, менѣе растворимы, чѣмъ гидраты окиси калия, то всѣ ихъ соли разлагаются растворомъ ѣдкаго кали.

* Такъ, растворы цинковыхъ солей даютъ съ ѣдкимъ кали бѣлый осадокъ гидрата окиси цинка, растворы солей никкеля — зеленый, растворы мѣдныхъ солей — синій гидратъ окиси. Амміачныя соли выдѣляютъ отъ прибавленія ѣдкаго кали, при нагреваніи, газообразный амміакъ, который узнается по запаху и дыму съ соляной кислотой (стр. 329), потому что аммоній съ гидроксидомъ-іономъ даетъ воду и амміакъ.

Всѣ эти реакціи зависятъ отъ гидроксиднаго іона, а не отъ калия-іона, потому что если послѣдній замѣнить натріемъ-іономъ или іономъ какого-либо другого щелочнаго металла, то обнаруживаются тѣ же самыя дѣйствія. Поэтому сказанное сейчасъ характеризуетъ не специально ѣдкое кали, но вообще сильно диссоциирующіе гидраты окисей.

Особенныя свойства калия-іона были уже указаны выше (стр. 420).

Хлористый калий. Самой распространенной и технически наиболее важной изъ калийныхъ солей является хлористый калий, *KCl*. Въ природѣ онъ встрѣчается въ правильныхъ кристаллахъ подъ названіемъ *сильвина*; между тѣмъ значительно большее количество его связано съ хлористой магнезійей въ видѣ *карналита*. Послѣдній минералъ будетъ описанъ при магнеіи, гдѣ также будетъ указано, какъ изъ него добывается хлористый калий.

Хлористый калий—бесцвѣтная соль, легко растворимая въ водѣ и плавящаяся только при довольно высокой температурѣ (730°) въ бесцвѣтную жидкость, которая застываетъ, давая тѣ же самые правильные кристаллы, какіе получаютъ изъ воднаго раствора. Растворимость хлористаго калия въ водѣ возрастаетъ почти пропорціонально температурѣ; при 0° 100 частей воды растворяютъ 28 частей соли, при 100°—57 частей (стр. 211).

Растворы показываютъ реакціи іономъ соли.

Какъ самая дешевая калийная соль, хлористый калий служитъ для полученія большинства другихъ калийныхъ соединений, а также для удобренія. Калий является существенной составной частью растеній; впрочемъ, различныя растенія обнаруживаютъ неодинаковую потребность въ этомъ элементѣ. Значительная потребность въ калии наблюдается особенно у сахарной свекловицы. Нормальная почва, правда, содержитъ довольно значительныя количества калия въ формѣ сложныхъ силикатовъ;

однако, вследствие незначительной разлагаемости силикатовъ, калий настолько мало доступенъ, что при продолжительномъ истощеніи почвы растениями, потребляющими калий, необходимо возобновлять его растворимыми калийными солями. Для этой цѣли служатъ калийные туки.

Эти туки добываются изъ минеральныхъ залежей, которыя широко тянутся черезъ сѣверную и среднюю Германію; наиболѣе успешно разработка производится около Стассфурга. Тамъ надъ очень мощнымъ слоемъ поваренной соли (хлористый натръ) находятся минералы съ содержаніемъ калия (отбросныя соли) въ видѣ огромныхъ залежей, особенность которыхъ позволяетъ предполагать, что здѣсь дѣло идетъ объ остаткахъ испаренія прежде существовавшего морского бассейна.

Бромистый калий, KBr , бѣлаго цвѣта, кристаллизующаяся въ правильныхъ формахъ и въ водѣ легко растворимая соль, которая примѣняется вообще для тѣхъ цѣлей, гдѣ находятъ примѣненіе бромъ-іоны. Большія количества употребляются въ фотографіи для приготовления бромистаго серебра; равнымъ образомъ онъ служитъ для медицинскихъ цѣлей.

Бромистый калий добывается большей частью изъ брома раствореніемъ его въ калийной щелочи. Получающаяся при этомъ смѣсь бромистаго и бромноватокислаго калия (стр. 224), если для бромноватокислаго калия имѣется примѣненіе, легко можетъ быть раздѣлена на свои составныя части путемъ кристаллизаціи. Если же бромноватокислый калий не нуженъ, то смѣсь солей нагреваютъ съ углемъ, причемъ все переходитъ въ бромистый калий $2KBrO_3 + 3C = 2KBr + 3CO_2$.

Іодистый калий, KJ , служитъ, подобно бромистому калию, во всѣхъ случаяхъ, гдѣ требуется іодъ-іонъ, въ особенности для приготовленія другихъ іодистыхъ соединений. Это—бѣлая, кристаллизующаяся въ безводныхъ кубахъ соль, которая растворится въ водѣ еще легче, чѣмъ бромистый калий, и которая легко желтѣетъ отъ выдѣленія небольшого количества свободнаго іода (отъ уголекислоты и кислорода воздуха).

Іодистый калий готовятъ изъ іода, переводя его съ помощью воды и желѣза въ іодистое желѣзо и осажда растворомъ ѣдкаго кали; гидратъ окиси желѣза выдѣляется и въ растворѣ остается іодистый калий, который добывается выпариваніемъ.

Фтористый калий, KFl , получается выпариваніемъ раствора ѣдкаго кали, нейтрализованнаго плавиковою кислотой, въ видѣ бѣлой, легко растворимой въ водѣ соли. Его водный растворъ раздѣдаетъ стекло, следовательно, приготовленіе должно производиться въ платиновыхъ сосудахъ.

Отъ другихъ галоидныхъ соединеній калия фтористый калий отличается во многихъ отношеніяхъ. Онъ кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ водою $KFl + 2H_2O$, тогда какъ остальные безводны. Затѣмъ онъ способенъ соединяться съ избыткомъ фтористоводородной кислоты, давая кислую соль.

Если къ раствору соли прибавить столько же плавиковою кислоты, сколько ея потребовалось раньше для нейтрализаціи KOH , и выпарить, то выкристаллизовывается соль состава $HKFl_2$, которая при сильномъ нагреваніи распадается на нейтральный фтористый калий и безводную фтористоводородную кислоту: $HKFl_2 = KFl + HFl$. Фтористоводородная кислота относится, следовательно, какъ двухосновная кислота состава H_2Fl_2 .

* Такъ какъ такой составъ нельзя формулировать въ смыслѣ обычнаго ученія о валентности, то соединеніе назвали молекулярнымъ соединеніемъ, отличая его отъ соединеній въ тѣсномъ смыслѣ. Между тѣмъ обнаруживать какого-либо экспериментальнаго различія между обоими видами соединеній нельзя и приходится констатировать, что фтористоводородная кислота можетъ дѣйствовать такъ же, какъ двухосновная кислота. Фактически существующія отношенія въ точности еще неизвѣстны; вѣроятно, въ болѣе концентрированныхъ растворахъ фтористоводородной кислоты одновременно существуютъ какъ соединеніе HF , такъ и H_2F_2 вмѣстѣ съ ихъ іонами. Поэтому растворъ кислоты калийной соли содержалъ бы іоны K^+ и HF_2^- и іоны $2H^+$ и F^- , какъ продукты распада іона HF_2 .

Хлорноватокислый калий, $KClO_3$, представляетъ соль, кристаллизующуюся въ безводныхъ моноклиническихъ пластинкахъ; растворимость ея въ водѣ при низкой температурѣ незначительна, напротивъ, при болѣе высокой весьма велика. Если начертить растворимость въ видѣ ординаты относительно температуры (чор. 72 на стр. 211), то получается выпуклая внизъ линия, т.-е. растворимость растетъ не пропорціонально температурѣ, но прогрессивно увеличивается съ повышеніемъ температуры.

Образованіе хлорноватокислаго калия при дѣйствіи хлора на растворъ ѣдкаго кали не отличается отъ образованія хлорноватокислаго натра (стр. 207). Такъ какъ при этомъ только шестая часть кали переходитъ въ хлорноватую соль, то, вмѣсто него, берутъ гораздо болѣе дешевый гидратъ, известъ, которая образуетъ, совершенно аналогично, хлористый кальцій и хлорноватокислый кальцій. Къ раствору прибавляется хлористый калий въ количествѣ, отвѣчающемъ хлорноватокислому кальцію; тогда въ охлажденной жидкости произведеніе изъ концентрацій калия-іона и іона хлорноватой кислоты значительно больше, чѣмъ произведеніе растворимости хлорноватокислаго калия, а потому эта соль осаждается.

Требующійся для реакціи хлоръ въ настоящее время не готовится, какъ прежде, химическимъ путемъ, но *электролитическимъ*. На стр. 427 указано, что при электролизѣ раствора хлористаго кали на катодѣ получается водородъ и ѣдкое кали, на анодѣ хлоръ. Между тѣмъ какъ существенно важно раздѣлять оба продукта при приготовленіи ѣдкаго кали, наоборотъ, нужно заставить ихъ дѣйствовать другъ на друга, когда требуется получить хлорноватокислый калий, и, наоборотъ, особенно выгодно, если смѣшаніе обоихъ веществъ происходитъ по возможности быстро и сполна. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ утилизаціей силы воды можно дешево получать электрическую энергію, какъ въ Швейцаріи и Норвегіи, въ настоящее время все потребное количество хлорноватыхъ солей добывается такимъ путемъ.

Такъ какъ при реакціи, въ концѣ-концовъ, весь хлористый калий можетъ быть переведенъ въ хлорноватокислый и въ качествѣ побочнаго продукта получается только водородъ, то химическій процессъ можно суммировать въ видѣ уравненія $KCl + 3H_2O = KClO_3 + 3H_2$. Такой процессъ самъ собой не происходитъ, потому что вещества, стояція въ правой части, содержатъ гораздо больше энергіи (притомъ какъ пол-

ной энергии, такъ и свободной), чѣмъ стояща въ лѣвой, изъ которыхъ они образуются. Поэтому для осуществления процесса нужно затратить свободную энергию и это достигается электрическимъ токомъ.

* Дѣйствіе послѣдняго состоитъ въ превращеніи находящихся на электродахъ іоновъ въ нейтральныя вещества (или, наоборотъ, нейтральныхъ веществъ въ іоны). Такъ какъ съ этимъ превращеніемъ всегда связаны измѣненія энергии, то возможны два различныхъ случая. Или превращенія въ совокупности связаны съ *выдѣленіемъ* свободной энергии, тогда химическій процессъ можетъ быть примѣненъ для добыванія электрической энергии въ формѣ тока. Это происходитъ въ гальваническихъ элементахъ, въ которыхъ химическая энергія превращается въ электрическую. Или же получающіеся вещества заключаютъ въ себѣ *болыше* свободной энергии, нежели первоначально взятыя; тогда, наоборотъ, нужно затрачивать электрическую энергию, чтобы воспроизвести процессъ, т.-е. происходитъ превращеніе электрической энергии въ химическую. Такой случай мы имѣемъ при приготовленіи хлорноватокислаго калия.

Бертолетова соль находитъ примѣненіе, главнымъ образомъ, благодаря значительному содержанию кислорода и той легкости, съ которой она отдаетъ его. Примѣненіе соли для полученія свободного кислорода въ лабораторіи уже упоминалось. Дальнѣйшее примѣненіе она имѣетъ въ пиротехникѣ и для приготовленія взрывчатыхъ смѣсей. Такія смѣси получаютъ смѣшиваніемъ соли съ горючими веществами; смотря по природѣ послѣднихъ, смѣси болѣе или менѣе быстро сгораютъ или взрываютъ.

* Такъ получаютъ весьма быстро сгорающую смѣсь, воспламеняющуюся отъ удара и тренія, если смѣшать бертолетову соль съ сѣрой или сѣрнистыми металлами. Смѣсь равныхъ частей хлорноватокислаго калия и сѣристой сурьмы можетъ моментально воспламениться съ сильнымъ трескомъ при ударѣ молоткомъ на наковальнѣ. Отъ тренія она взрываетъ еще гораздо легче, такъ что приготовлять ее и обращаться съ ней нужно съ осторожностью. Она является существенной составной частью въ головкахъ такъ-называемыхъ пнедеккихъ свичекъ.

Значительныя количества бертолетовой соли утилизируютъ затѣмъ въ красильномъ дѣлѣ. Есть известная краска (черный анилингъ), которая воспроизводится на волокнахъ лишь благодаря окисленію другихъ растворимыхъ веществъ. Гдѣ въ такихъ случаяхъ недостаточно кислорода воздуха, тамъ примѣняются хлорноватая соли. Разумѣется, онѣ отдаютъ свой кислородъ при обыкновенной температурѣ также медленно, но отъ прибавленія каталитическихъ ускорителей (соли мѣди или ванадія) получаютъ практически пригодныя скорости.

При обливаніи соляной кислотой хлорноватокислый калий даетъ много хлора: $KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$. Поэтому такой смѣсью иногда пользуются въ анализѣ, вмѣсто царской водки, въ особенности для окисленія сѣрнистыхъ металловъ. Методъ состоитъ въ томъ, что вещества обливаютъ соляной кислотой и на колоду прибавляютъ малыя порціи бертолетовой соли.

* Та же самая смѣсь служитъ для окисленія органическихъ веществъ, при изслѣдованіи пищевыхъ веществъ или частей организма на

минеральные яды. При этомъ бертолетова соль дѣйствуетъ, какъ окислитель.

Всѣ эти реакціи основываются на превращеніи іона хлорноватой кислоты въ хлоръ-іонъ съ выдѣленіемъ кислорода: $ClO_3' = Cl' + 3O$. Поэтому онѣ могутъ производиться также съ хлорноватыми солями другихъ металловъ. Причѣмъ, почему для этого пользуются почти исключительно хлорноватокислымъ калиемъ, лежитъ въ томъ, что изъ всѣхъ такихъ солей онъ сдѣлался раньше всѣхъ извѣстенъ и легче всѣхъ готовится въ чистомъ видѣ. Между тѣмъ во многихъ случаяхъ составляетъ неудобство его незначительная растворимость при среднихъ температурахъ; тогда его замѣняютъ гораздо легче растворимой натровой солью (см. эту соль) хлорноватой кислоты.

Выдѣленіе кислорода изъ расплавленнаго хлорноватокислаго калия значительно ускоряется, благодаря присутствію постороннихъ веществъ, которыя въ реакціи не принимаютъ участія. Самымъ дѣйствительнымъ въ этомъ отношеніи оказывается окисъ желѣза; если къ порошокъ бертолетовой соли прибавить $\frac{1}{4}$ по вѣсу окиси желѣза и смѣсь нагрѣть въ одномъ мѣстѣ, то масса раскалается и разлагается съ быстротой взрыва. Подобнымъ образомъ, только слабѣе, дѣйствуетъ окиси марганца; поэтому большей частью пользуются ею для ускоренія разложенія хлорноватой соли (стр. 61).

Дѣйствіе стѣсти основывается на томъ, что тонкіе порошки названныхъ примѣсей, благодаря присутствію пузырьковъ воздуха, облегчаютъ выдѣленіе газа, какъ это происходитъ у пересыщенныхъ растворовъ газовъ. Дѣло въ томъ, что распаденіе хлорноватокислаго калия на хлористый калий и кислородъ не представляетъ собой процесса диссоціаціи, который приводитъ къ измѣримому химическому равновѣсію, но односторонне протекающій процессъ, подобный, скажемъ, горѣнію угля въ кислородѣ. Реакція не можетъ быть направлена въ обратную сторону. При нагрѣваніи хлористаго калия въ кислородѣ не получается замѣтнаго количества хлорноватокислаго калия.

Поэтому хлорноватокислый калий можно считать неустойчивымъ соединеніемъ, которое существуетъ потому, что его разложеніе совершается очень медленно, такъ что для обыкновенныхъ способовъ изслѣдованія оно незамѣтно. Скорость разложенія еще незначительна даже при температурѣ плавленія, если масса чиста, но увеличивается при удаленіи одного изъ продуктовъ разложенія, именно кислорода. Это достигается указаннымъ образомъ, благодаря присутствію пористыхъ порошковъ. Кромѣ того, скорость усиливается, благодаря названнымъ веществамъ, еще и каталитически. Это вытекаетъ изъ того обстоятельства, что порошки приблизительно одинаковой тонкости и съ одинаковымъ количествомъ воздуха при одной и той же температурѣ вліяютъ на расплавленную соль весьма неодинаково: одинъ обуславливаетъ лишь умѣренное, другой—бурное разложеніе.

Последнее разложеніе тѣмъ опаснѣе, чѣмъ большее количество соли разлагается за разъ. На основаніи термохимическихъ опредѣленій оказывается, что при разложеніи хлорноватокислаго калия на хлористый калий и кислородъ выдѣляется 34*J* (SK). Отсюда слѣдуетъ, что соль во

время разложения должна нагреваться, что опять способствует разложению. Если, применяя большія количества соли, устранять по возможности потери теплоты, то температура повышается настолько, что разложение сполна заканчивается въ самое короткое время. Это и есть явленіе взрыва.

* Каталитическое дѣйствіе названныхъ веществъ можно показать въ наглядной формѣ, если осторожно расплавить чистый хлорноватокислый калий и переждать наступающее обыкновенно въ началѣ образование газовъ. Если затѣмъ, снявши съ огня, въ успокоившуюся расплавленную массу бросить немного пиролюзита, то она сейчасъ же бурно испаривается, хотя отъ холоднаго порошка температура понижается.

Хлорнокислый калий, $KClO_4$ образуется при осторожномъ нагреваніи хлорноватокислаго калия (стр. 214) и, вслѣдствіе своей незначительной растворимости, легко можетъ быть отдѣленъ отъ одновременно получающагося хлористаго калия. Хотя хлорнокислый калий еще болѣе богатъ кислородомъ, нежели хлорноватокислый, но для цѣлей окисленія его применяется лишь немного, потому что онъ отдаетъ кислородъ гораздо медленнѣе, чѣмъ хлорноватокислый калий. Вслѣдствіе его малой растворимости, которую можно еще замѣтнымъ образомъ уменьшить отъ прибавленія виннаго спирта, этой солью пользуются иногда для аналитическаго выдѣленія присутствующаго калия-іона. Для этого растворяютъ осаждають достаточнымъ количествомъ хлорной кислоты и прибавляютъ столько безводнаго виннаго спирта, чтобы растворъ содержалъ не меншеѣ мѣръ 70 процентовъ спирта. Такъ какъ хлорнокислый калий изъ всѣхъ солей хлорной кислоты готовится легче всего, то онъ служитъ и для полученія хлорной кислоты путемъ перегонки съ сѣрной кислотой (стр. 216).

Бромноватокислый калий, $KBrO_3$. Мы уже указывали, что эта соль получается вмѣстѣ съ бромистымъ калиемъ при взаимодействіи йодкаго калия и брома (стр. 224). Это—та самая соль, въ которой іонъ бромноватой кислоты оказывается наиболѣе доступнымъ; впрочемъ, этотъ іонъ мало применяется.

Бромноватокислый калий труднѣе растворяется въ водѣ, нежели хлорноватокислый, съ которымъ онъ изоморфенъ, и кристаллизуется, подобно большинству калийныхъ солей, безъ воды. При нагреваніи онъ легко распадается на бромистый калий и кислородъ, причемъ обыкновенно освобождается немного брома.

Иодноватокислый калий, KJO_3 , представляетъ мало растворимую соль, которую можно получить различнымъ образомъ. При раствореніи іода въ йодкомъ калий сначала образуется іодноватистокислый калий вмѣстѣ съ іодистымъ калиемъ, но первый очень быстро (гораздо скорѣе, чѣмъ хлорноватистая соль) переходитъ въ іодноватый калий и іодистый калий, которые легко отдѣляются вслѣдствіе громаднаго различія въ степени ихъ растворимости. Далѣе іодноватый калий образуется при окислительныхъ дѣйствіяхъ на іодистый калий, напримѣръ, при пропусканіи хлора.

Еще легче его получить при осторожномъ нагреваніи тонко растертой смѣси хлорноватокислаго и іодистаго калия до той температуры,

при которой хлорноватокислый калий едва только начинает разлагаться. Тогда происходит реакция $KClO_3 + KJ = KJO_3 + KCl$, и из сплавленной массы обѣ соли легко разделить кристаллизацией.

Наконецъ, хлорноватокислый калий съ йодомъ, въ присутствіи азотной кислоты, переходитъ съ выдѣленіемъ хлора въ іодноватый калий:
 $2KClO_3 + J_2 = 2KJO_3 + Cl_2$.

Изъ нейтральныхъ растворовъ кристаллизуется безводный іодноватый калий. Но если ихъ подкислять, то при кристаллизаціи получается кислый іодноватокислый калий (соль, имѣющая составъ KHJ_2O_6). Здѣсь мы опять имѣемъ примѣръ одноосновной кислоты, способной, какъ и двусосновныя кислоты, давать кислыя соли.

* Кислый іодноватокислый калий представляетъ собой вещество, имѣющее широкое примѣненіе въ объемномъ анализѣ, потому что онъ кристаллизуется безъ воды и его легко можно отфильтровать. Съ одной стороны, растворяя отвѣшенныя количества его, получаютъ растворы съ опредѣленнымъ содержаніемъ кислоты, слѣдовательно, его можно употреблять въ качествѣ исходнаго вещества для опредѣленія кислотъ и оснований. Съ другой стороны, отъ прибавленія избытка іодистаго калия и кислоты онъ даетъ свободный іодъ въ количествѣ, вычисляемомъ по уравненію $KHJ_2O_6 + 10KJ + 11HCl = 11KCl + 6H_2O + 6J_2$, такъ что имъ можно пользоваться, какъ основаніемъ іодометріи (стр. 291). Однако, не совсемъ легко приготовить соль постояннаго состава, потому что, помимо сейчасъ названныхъ солей, встрѣчается еще одна: $KH_2J_3O_6$, которая выдѣляется изъ болѣе кислыхъ растворовъ.

Углекислый калий, K_2CO_3 , до открытія нѣмецкихъ залежей калийныхъ солей являлся самой доступной по количеству и потому самой важной солью калия. Онъ носитъ названіе *potassa* (Pottasche), потому что добывался изъ золы (Asche) древесины и другихъ частей растенія. Въ растеніяхъ встрѣчаются калиевыя соли органическихъ кислотъ; при горѣніи углеродъ этихъ кислотъ переходитъ въ углекислоту и калий остается въ золѣ въ формѣ карбоната.

Для добыванія поташа золу выщелачиваютъ водой; растворимыя соли, среди которыхъ преобладаетъ углекислый калий, переходятъ въ растворъ, а нерастворимыя составныя части остаются въ остаткѣ. Для полученія самой соли растворъ нужно выпарить. Необходимый для этого расходъ оказывается тѣмъ больше, чѣмъ больше отношеніе количества воды, которое нужно удалить, къ количеству соли; поэтому важно готовить возможно концентрированный растворъ. Съ другой стороны, столь же важно по возможности сполна извлечь соль изъ золы, для чего требуется повторное выщелачиваніе овѣшей водой.

Совмѣстить эти два видимо противоположныя требованія становится возможно, благодаря не разъ уже указанному принципу *противотока*. Пусть давъ рядъ сосудовъ съ золой *A, B, C, ...*. Теперь, если выщелачивать сначала *A* нѣкоторымъ количествомъ воды, то, съ одной стороны, растворъ далеко не насыщается углекислымъ калиемъ, съ другой—значительное количество соли остается въ золѣ, потому что нельзя удалить весь растворъ. Теперь для выщелачиванія *B* употребляютъ не чистую воду, но растворъ *A*, и *A* выщелачивается новымъ количествомъ

чистой воды. Благодаря этому, из *B* получают больше концентрированный раствор и в *A* остается меньший остаток соли. Раствор из *B* идет в *C* и еще больше поглощает соли; раствор из *A* употребляется на извлечение остатков в *B*, а из *A* имбуция еще количества соли почти нацѣло выщелачивается при третьемъ паливаніи чистой воды; если дальше поступать такимъ образомъ систематически, то вода-растворитель движется въ одномъ смыслѣ, а выщелачиваемая зола въ противоположномъ; благодаря этому, почти нацѣло выщелоченная зола подвергается дѣйствию свѣжей воды и почти насыщенный раствор дѣйствуетъ на свѣжую золу; въ результатѣ оказывается, съ одной стороны, хорошо выщелоченный остатокъ, съ другой—почти насыщенный раствор. Такимъ образомъ, воды расходуется не больше того, сколько нужно для растворенія соли, и зытѣмъ растворимая часть удаляется изъ остатковъ съ желаемой полнотой.

Тотъ же самый методъ (здѣсь представлено для наглядности, что процессъ происходитъ въ различныхъ сосудахъ) можетъ также получить характеръ непрерывнаго процесса. Если представимъ себѣ, что какимъ-нибудь механическимъ средствомъ зола медленно передвигается вверхъ по трубѣ, между тѣмъ какъ въ то же самое время вода просачивается сверху внизъ, въ такомъ случаѣ мы достигаемъ той же самой пѣли.

Кромѣ золы растеній (зола каменнаго и бурато угля почти не содержитъ растворимыхъ веществъ), углекислый калий въ изобиліи встрѣчается въ тѣхъ остаткахъ, которые получаютъ при переработкѣ сахарной свекловицы (мезга); затѣмъ немалыя количества органическихъ калийныхъ солей находится въ водѣ отъ промывки сырой овечьей шерсти.

Получаемый изъ этихъ источниковъ углекислый калий оказывается очень грязнымъ; чтобы добыть чистую соль, полезно готовить менѣе растворимый двууглекислый калий (см. ниже) и прокаливаніемъ превращать его въ углекислый.

Въ значительныхъ количествахъ углекислый калий готовится также изъ хлористаго калия. Для этого пользуются или электролитическимъ разложеніемъ, которое даетъ гидратъ окиси калия (стр. 427); если пропускать въ катодную жидкость углекислоту, то понятно, что, вмѣсто гидрата окиси, получается углекислый калий (соотвѣтственно двууглекислый). Затѣмъ его можно добывать по способу, вполне аналогичному полученію углекислаго натра изъ поваренной соли; это будетъ описано при натріѣ. Наконецъ, черезъ двойную соль съ углекислой магнезійей его можно получить изъ хлористаго калия; эти химическіе процессы будутъ указаны при магнеіи.

Углекислый калий представляетъ собой бѣлую соль, весьма легко растворимую въ водѣ. Такъ какъ упругость пара насыщеннаго при обыкновенной температурѣ раствора значительно меньше, чѣмъ средняя упругость водяныхъ паровъ въ воздухѣ, то на воздухѣ соль расплывается въ густую жидкость, снова затвердѣвающую при болѣе продолжительномъ стоянніи. Последнее зависитъ отъ того, что соль поглощаетъ углекислоту и медленно переходитъ въ трудно растворимый двууглекислый калий (см. ниже). При осторожномъ испареніи воднаго раствора при

низкой температурѣ: получаютъ водные кристаллы, имѣющіе составъ $2K_2CO_3 + 3H_2O$.

Водный растворъ углекислаго калия имѣетъ довольно сильную основную реакцію, а также другіе характерные признаки гидроксила-іона. Это происходитъ отъ того, что іонъ CO_3'' , составляющій непосредственный продуктъ диссоціаціи соли, реагируетъ съ водою раствора по формулѣ $CO_3'' + H_2O = HCO_3' + OH'$. Такіе процессы подробно были разсмотрѣны при фосфорной кислотѣ (стр. 352).

Углекислый калий является удобнымъ исходнымъ матеріаломъ для приготовленія другихъ калийныхъ солей. Съ одной стороны, большинствомъ свободныхъ кислотъ образуетъ съ углекислымъ калиемъ соответствующія соли, причемъ выделяется углекислота. Угольная кислота, какъ ранее (стр. 376) изложено, — очень слабая кислота, а потому эта реакція происходитъ весьма легко и быстро. Съ другой стороны, угольная кислота образуетъ почти со всеми другими металлами, за исключеніемъ группы щелочныхъ, весьма трудно растворимыя соли. Поэтому, если смѣшивать такія соли какихъ-либо кислотъ съ углекислымъ калиемъ, то произведеніе растворимости соответствующаго углекислаго металла превышаетъ и онъ выпадаетъ въ видѣ осадка, тогда какъ калийная соль кислоты остается въ растворѣ и послѣ фильтраціи можетъ быть выпарена.

Двууглекислый калий. Въ водныхъ растворахъ углекислаго калия іонъ CO_3'' отчасти переходитъ подъ влияніемъ воды въ іонъ HCO_3' , однако, превращенное количество составляетъ всего лишь нѣсколько процентовъ общаго количества. Но если въ растворѣ пропускать углекислоту, то почти сплошь происходитъ реакція $CO_3'' + CO_2 + H_2O = 2HCO_3'$ и получается растворъ кислаго или первичнаго углекислаго калия, $KHCO_3$. Въ нѣсколько концентрированномъ растворѣ произведеніе растворимости этой соли превышаетъ и она выделяется въ формѣ моноклиническихъ кристалловъ.

Растворъ имѣетъ довольно нейтральную реакцію, но все же не въ такой опредѣленной формѣ, какъ растворъ какой-нибудь соли сильной кислоты, а разведенные растворы обнаруживаютъ даже ясно основную реакцію. Это зависитъ отъ того, что хотя и первый іонъ двухосновной угольной кислоты значительно сильнее второго, но все-таки это іонъ весьма слабой кислоты. Поэтому наступаетъ гидролизъ, причемъ водородъ-іонъ воды-растворителя соединяется съ HCO_3' и образуется недиссоциированная угольная кислота H_2CO_3 , соответственно ея ангидридъ CO_2 . Присутствіе послѣдняго соединенія легко обнаружить, нагревши растворъ; еще раньше температуры кипѣнія выделяются пузырьки углекислоты. По мѣру выдѣленія углекислоты, образуется новая; однако, послѣдствіе возрастанія концентраціи гидроксила-іона, равновѣсіе измѣняется все болѣе и болѣе не въ пользу угольной кислоты, и въ результатъ выдѣленіе газа практически равно нулю. Отношеніе, при которомъ это наступаетъ, зависитъ отъ степени разжиженія, причемъ выделяется тѣмъ больше углекислоты, чѣмъ больше разжиженіе.

Поэтому, хотя кислый углекислый калий въ водномъ растворѣ отчасти разлагается, однако, осторожно выпаривая растворъ, можно получить чистую соль. Это происходитъ отъ того, что, когда изъ насы-

щепного раствора выдѣлилось нѣкоторое количество соли, разложеніе должно пойти въ обратную сторону, потому что, благодаря выдѣленію, нѣкоторое количество соли ушло изъ сферы равновѣсія, которое можетъ возстановиться только путемъ образованія новой соли. Это продолжается до тѣхъ поръ, пока растворъ не испарится совершенно, предполагая, что нѣтъ недостатка ни въ одной составной части, особенно въ углекислотѣ. Следовательно, чтобы навѣрное получить чистую соль, нужно поддерживать избытокъ углекислоты въ растворѣ, пропуская въ растворъ время отъ времени нѣкоторое количество газа.

Изложенныя здѣсь отношенія находятъ приложеніе во многихъ аналогичныхъ случаяхъ.

При нагреваніи сухого двууглекислаго калия также происходитъ разложеніе, однако, въ этомъ случаѣ, оно идетъ дальше, причемъ въ результатѣ остается чистый нормальный углекислый калий. Процессъ выражается уравненіемъ $2KHC\text{O}_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2$. Совершается онъ вполне аналогично испаренію какой-нибудь летучей жидкости, т.-е. при всякой температурѣ устанавливается вполне опредѣленное давленіе, а количества двухъ имѣющихся твердыхъ веществъ, нейтральнаго и кислаго углекислаго калия, не имѣютъ никакого вліянія на это давленіе. Если опредѣлить для какой-нибудь температуры давленіе, при которомъ существуетъ равновѣсіе, и затѣмъ попытаться, увеличивая объемъ, понизить давленіе, то разлагается дальнѣйшее количество двууглекислаго калия, пока давленіе не достигнетъ прежней величины. Наоборотъ, если уменьшать объемъ, то давленіе увеличивается лишь временно; углекислота и вода поглощаются до тѣхъ поръ, пока не установится прежнее давленіе.

* Такое отношеніе получается на основаніи закона фазъ. Мы имѣемъ три фазы, именно двѣ твердыя соли и смѣсь газовъ, следовательно, остаются двѣ степени свободы, и при каждой температурѣ возможны различныя давленія, если соответственно измѣнять составъ газовой смѣси. Но пока мы получаемъ эту смѣсь изъ двууглекислаго калия, ея составъ оказывается постояннымъ, потому что она состоитъ изъ равныхъ молей и поэтому также изъ равныхъ объемовъ углекислоты и водяного пара. Благодаря этому, мы имѣемъ въ распоряженіи одну степень свободы и остается еще только одна, т.-е. каждой температурѣ соответствуетъ опредѣленное давленіе.

* Напротивъ, если составъ пара измѣняется, то даже при данной температурѣ можно измѣнять давленіе. Относящійся сюда законъ вытекаетъ на основаніи ученія о химическомъ равновѣсіи. Если въ уравненіи $2KHC\text{O}_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2$ обозначить концентраціи четырехъ послѣдовательныхъ веществъ черезъ a , b , c и d , то получается уравненіе $a^2 = k.bcd$, гдѣ k —константа равновѣсія (стр. 317). Изъ этихъ четырехъ величинъ a и b постоянны, потому что относятся къ твердымъ веществамъ; если соединить всѣ константы, то получается $c.d = K$, гдѣ K —новая константа, зависящая только отъ температуры, но не отъ концентрацій или количествъ участвующихъ веществъ. Отсюда вытекаетъ, что если при данной температурѣ увеличить въ газовой смѣси концентрацію водяного пара, то концентрація углекислоты

должны уменьшаться, пока произведение обѣихъ концентрацій не приметъ опять своего прежняго значенія, и наоборотъ. Такимъ образомъ, двууглекислый калий будетъ меньше разлагаться въ атмосферѣ водяного пара или углекислоты, нежели въ пустомъ пространствѣ или постороннемъ газѣ. Это—общее правило для такихъ разложеній.

Сѣрникоислый калий, K_2SO_4 , кристаллизуется безъ воды въ ромбическихъ пирамидахъ, которыя, благодаря побочнымъ плоскостямъ, имѣютъ такой видъ, какъ будто бы онѣ принадлежатъ къ гексагональной системѣ. Тѣлое подражаніе, которое можно сравнить съ мимикріей низшихъ животныхъ, не рѣдко встрѣчается среди кристаллическихъ веществъ; значеніе его еще не объяснено.

Соли довольно трудно растворима въ водѣ; съ повышеніемъ температуры растворимость возрастаетъ почти линейно.

Сульфатъ калия встрѣчается, какъ составная часть двойныхъ солей, въ нѣмецкихъ залежахъ калийныхъ солей и въ процессѣ кристаллизаціи получается въ чистомъ видѣ. Онъ служитъ для приготовленія квасцовъ (ср. алюминій), умекиселаго калия и какъ удобреніе.

Нагрѣваніемъ съ сѣрною кислотой онъ переходитъ въ кислый сѣрникоислый калий по уравненію: $K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2KHSO_4$. Последняя соль легко растворима въ водѣ и плавится при 200° . При дальнѣйшемъ нагрѣваніи, теряя воду, она переходитъ въ пиросѣрникоислый калий, $K_2S_2O_7$ (стр. 285), который при красномъ каленіи разлагается, давая нейтральную соль и сѣрный ангидридъ. Это даетъ средство готовить сѣрный ангидридъ изъ сѣрной кислоты; между тѣмъ со времени непосредственнаго приготовленія сѣрнаго ангидрида (стр. 277) этотъ способъ больше не имѣетъ технического значенія.

Кислый сѣрникоислый калий употребляется въ анализѣ, потому что при температурѣ плавленія весьма энергично растворяетъ и разлагаетъ многія вещества, а именно основные окислы и силикаты. По своему дѣйствию онъ значительно превосходитъ сѣрную кислоту; это основывается на томъ, что температуру можно поднять выше, тогда какъ у сѣрной кислоты положенъ предѣлъ ея точкой кипѣнія 340° .

Водный растворъ бисульфата калия имѣетъ сильно кислую реакцію, потому что аніонъ этой соли, HSO_4' , отчасти распадается на H' и SO_4'' , благодаря чему въ жидкости появляется водородъ-іонъ, обнаруживающій свои реакціи. Соответственно этому, въ растворѣ имѣются и іоны нейтральнаго сульфата $2K'$ и SO_4'' и такъ какъ онъ менѣе растворимъ, то можетъ выдѣляться при подходящихъ условіяхъ. Это происходитъ, напримѣръ, въ томъ случаѣ, если приготовить не вполне насыщенный при температурѣ кипѣнія растворъ кислой соли и оставить жидкость охлаждаться. Та же самая реакція наступаетъ, если оставить кислую соль на пористой поверхности, напримѣръ, на кирпичѣ, во влажномъ воздухѣ. Растворъ, богатый сѣрною кислотой, впитывается въ кирпичъ и на немъ остается нейтральный сѣрникоислый калий.

Надсѣрникоислый калий, $K_2S_2O_8$. Образованіе этой соли при электролизѣ кислага сульфата калия было уже описано (стр. 287). Эта соль, нѣсколько трудно растворимая въ водѣ, обнаруживаетъ окислительныя дѣйствія надсѣрной кислоты и поэтому находитъ примѣненіе

въ фотографіи и въ некоторыхъ другихъ отрасляхъ техники. Въ чистомъ состояніи она прочна, тогда какъ подъ вліяніемъ некоторыхъ веществъ ея разложеніе каталитически, повидимому, ускоряется, такъ что нечистые препараты, теряя кислородъ и образуя кислый сульфатъ, скоро дѣлаются влажными на воздухѣ и расплываются: $2K_2S_2O_8 + 2H_2O = 4KHSO_4 + O_2$.

Сульфитъ калия. Среди различныхъ солей, которыя можетъ давать сѣрнистая кислота съ іономъ калия, имѣеть значеніе только пиро-сульфитъ калия $K_2S_2O_6$. Его получаютъ, пропуская до насыщенія сѣрнистый ангидридъ въ нагрѣтый концентрированный растворъ углекислаго калия; при охлажденіи осаждаются крупныя, прозрачныя и безводныя кристаллы этой соли. Онъ употребляется въ фотографіи и имѣеть то преимущество, что въ твердомъ состояніи лишь медленно окисляется на воздухѣ, тогда какъ другіе сульфиты оказываются въ этомъ отношеніи гораздо менѣе устойчивыми. Въ водѣ онъ растворяется въ видѣ кислаго сульфита, т.-е. даетъ растворъ, содержащій іоны HSO_3^- и K^+ .

Сѣрнистый калий. При насыщеніи раствора фдкого кали сѣрводородомъ его поглощается такое количество, что получается соль KHS , сульфгидратъ калия, или кислая соль сѣрводородной кислоты. Выпариваніемъ ее можно получить съ $1/2 H_2O$ кристаллизационной воды въ видѣ очень расплывающейся соли. Если прибавить столько же фдкого кали, сколько взято раньше, и выпарить, то получается также весьма растворимый сульфидъ калия K_2S съ $5H_2O$. Безводный сульфидъ добывается возстановленіемъ сѣрнокислаго калия чистымъ углемъ: $K_2SO_4 + 4C = K_2S + 4CO$. Впрочемъ, очень трудно получить чистый продуктъ, такъ какъ сплавленный сульфидъ калия раздѣдаетъ всевозможные сосуды и загрязняется ихъ составными частями.

Водный растворъ сульфида калия имѣеть сильно щелочную реакцію и по существу не содержитъ іоновъ K^+ и S^{2-} . Напротивъ, послѣдніе подъ вліяніемъ воды переходятъ въ HS^- и OH^- , такъ что растворъ заключаетъ въ себѣ много гидроксид-іона. Какъ всегда въ такихъ случаяхъ, все сводится къ химическому равновѣсію, при которомъ оказываются всѣ возможные іоны, въ томъ числѣ и S^{2-} , однако, количество послѣдняго весьма незначительно.

На воздухѣ растворы сульфида калия быстро окисляются и переходятъ въ калийныя соли кислородныхъ кислотъ сѣры. Первымъ дѣломъ изъ іона HS^- черезъ поглощеніе кислорода получается іонъ сѣрноватистой кислоты (стр. 289), $2HS^- + 2O_2 = S_2O_3^{2-} + H_2O$.

Въ аналитической химіи сульфидъ калия примѣняется для полученія трудно растворимыхъ сѣрнистыхъ металловъ, которые разлагаются кислотами, напримѣръ, $K_2S + FeCl_3 = FeS + 2KCl$. Для этого не имѣеть значенія, что въ растворѣ оказывается лишь немного іоновъ S^{2-} ; дѣло въ томъ, что по мѣрѣ расходованія ихъ на образованіе осадка сейчасъ же образуются новыя изъ HS^- и OH^- . Впрочемъ, для этой реакціи сѣрнистый калий примѣняется меньше, чѣмъ одинаково дѣйствующій сѣрнистый аммоній, такъ какъ послѣдній, равно какъ и продукты его превращенія, гораздо легче обратнo удалить изъ анализа, нежели сѣрнистый калий.

При нагреваніи раствора сѣрнистаго калия съ сѣрой она поглощается въ значительныхъ количествахъ и получаются калийныя соли іоновъ S_2'' , S_3'' , S_4'' и S_6'' , смотри по тому, какое количество сѣры растворилось. Если жидкости вливать въ соляную кислоту, то выдѣляются соответствующія кислоты H_2S_2 до H_2S_6 въ видѣ маслянистыхъ жидкостей, очень легко разлагающихся на сѣроводородъ и сѣру и неизвестныхъ въ чистомъ состояніи. Если поступать наоборотъ, т.-е. прибавлять соляную кислоту къ раствору сульфида, то сразу получается сѣра и сѣроводородъ, причемъ сѣра является въ мелко раздробленномъ состояніи и образуетъ сѣрное молоко (стр. 250).

* Своеобразное отличіе этихъ двухъ реакцій зависитъ отъ того, что въ первомъ случаѣ образовавшіяся кислоты H_2S_2 до H_2S_6 продолжаютъ оставаться въ соприкосновеніи съ кислотой, во второмъ—съ жидкостью, содержащей сѣристый калий, но послѣднее вещество каталитически дѣйствуетъ на многосѣристоводородныя кислоты и ускоряетъ ихъ разложение на сѣроводородъ и сѣру.

Азотнокислый калий, KNO_3 , или селитра на ряду съ поваренной солью принадлежитъ къ числу наиболее давно извѣстныхъ солей. Это зависитъ отъ того, что условія ея образованія (стр. 309), азотистыя животныя вещества (удобрения) и калийныя соли (зола), накаплиются около жилищъ человека уже на очень низкой степени культуры, такъ что получающаяся соль скоро становится доступной наблюденію. Ионъ азотной кислоты образуется изъ амміака при содѣйствіи нѣкоторыхъ бактерій (нитрифицирующія бактеріи), которыя способствуютъ окисленію амміака кислородомъ воздуха. Если не имѣется никакихъ калийныхъ соединеній, то образуются другіе нитраты, особенно нитратъ кальція съ помощью соединеній кальція, въ которыхъ почти никогда нѣтъ недостатка.

Селитра добывается изъ такихъ случайныхъ или самопроизвольно образующихся залежей выщелачиваніемъ водою, причемъ опять пользуются принципомъ противотока (стр. 437). Отъ остальныхъ веществъ, одновременно выщелачиваемыхъ, она отдѣляется кристаллизаціей, что очень облегчается, благодаря неодинаковой растворимости селитры при различныхъ температурахъ.

Въ чистомъ состояніи азотнокислый калий представляетъ безцветную соль, кристаллизующуюся въ ромбическихъ безводныхъ кристаллахъ. Кристаллы иногда механически заключаютъ въ себѣ остатки „маточной жидкости“, т.-е. раствора, изъ котораго они образовались, такъ какъ кристаллы при способѣ роста сначала образуютъ полости, а позднѣе замыкаютъ ихъ. Включенная жидкость не можетъ затѣмъ удалиться при высушиваніи продукта. Эти включения жидкости содержатъ въ маточномъ растворѣ все примѣси ея и тѣмъ самымъ обуславливаютъ также меньшую чистоту полученной соли, нежели представляетъ вещество самихъ кристалловъ; поэтому слѣдуетъ по возможности избѣгать образованія этихъ включеній. Отсюда вытекаетъ такое правило: для очищенія солей нужно получать не крупныя, но мелкіе кристаллы; это удается въ томъ случаѣ, если кристаллизующуюся жидкость быстро охладить и перемѣшивать, такъ чтобы получающіеся кристаллы отдѣлялись другъ отъ друга и путемъ отрыванія мелкихъ частицъ давали начало новымъ кристалламъ.

В настоящее время селитра большей частью готовится из азотно-кислого натра или чилийской селитры, причем растворы этой соли смешиваются с растворами хлористого калия. Из смешанного раствора, содержащего ионы K^+ , Na^+ , Cl^- и NO_3^- , сперва будет выделяться та соль, для которой прежде всего превышает произведение растворимости. При сравнении линий растворимости четырех солей, которые представлены на рис. 105 и отнесены к молям, оказывается, что при более высокой температурѣ наименьшую молекулярную растворимость имѣет хлористый натръ, поэтому при кипяченіи раствора будет выделяться поваренная соль. Когда концентрація ионовъ Na^+ и Cl^- станетъ такъ мала, что произведение ихъ приближается къ произведению растворимости, тогда даютъ раствору охладиться. При низкой температурѣ азотнокислый калий оказывается цѣлкомъ трудно раство-

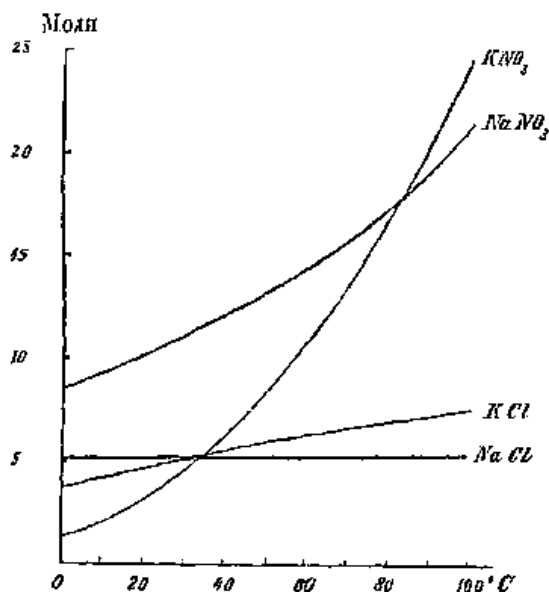


Рис. 105.

римой солью, и получают кристаллизацию, богатую азотнокислым калием. Маточный раствор, из которого теперь исчезла большая часть ионовъ K^+ и NO_3^- , можно опять заставить при температурѣ кипѣнія выделять поваренную соль, и такимъ образомъ удастся достигнуть полного превращенія обеихъ солей.

Такой именно методъ раздѣленія важенъ для очищенія сырой селитры, полученной при помощи бактерий, потому что главной примѣсью обыкновенно бываетъ также поваренная соль.

Благодаря значительному содержанию кислорода, который легко отщепляется, селитра служитъ для приготовленія смѣсей, горящихъ безъ содѣйствія кислорода воздуха. Такія смѣси находятъ примѣненіе въ пиротехникѣ и, какъ взрывчатые вещества, для взрыванія и стрельбы. Между тѣмъ какъ въ прежнее время селитра была почти единственнымъ

веществомъ, которое употреблялось для указанныхъ цѣлей, въ настоящее время для этого имѣется въ распоряженіи много другихъ веществъ, такъ что значеніе селитры сильно упало сравнительно съ прежнимъ, къ тому же и для приготовленія азотной кислоты и ея производныхъ селитру вытѣснилъ болѣе дешевый нитратъ натрія.

Очень долгое время наиболѣе влажной взрывчатой смѣсью былъ *черный порохъ*, т.-е. смѣсь селитры, сѣры и угля. Такая смѣсь при зажиганіи моментально сгораетъ, причѣмъ сѣра и уголь соединяются съ кислородомъ селитры; получающіеся при этомъ газы окись углерода и азотъ производятъ моментальное увеличеніе объема (соответственно давленія), которое обуславливаетъ взрывчатое и огнестрѣльное дѣйствіе. Въ этомъ случаѣ дѣло идетъ о превращеніи химической энергіи въ механическую и значеніе пороха и всѣхъ подобныхъ веществъ основывается на томъ, что въ очень короткое время можно получить большія количества способной къ превращенію химической энергіи изъ относительно малаго количества вещества.

Составныя части пороха смѣшиваются такъ, что, главнымъ образомъ, происходитъ реакція $2KNO_3 + S + 2C = K_2SO_4 + N_2 + 2CO$. Соответственно соединительнымъ вѣсамъ названныхъ веществъ, получается отношеніе 202 : 32 : 24 или 1 : 0,159 : 0,119; фактически оно нѣсколько колеблется и въ среднемъ выходитъ 1 : 0,16 : 0,16. Однако, при этомъ примѣняются не чистый углеродъ, но продуктъ отъ очень слабого обугливанія древесныхъ опилокъ, который содержитъ еще значительныя количества водорода и воды. Поэтому и химическій процессъ болѣе или менѣе отличается отъ того, который выражается формулой; въ особенности, кромѣ сульфата калия, получается извѣстна кислородныя соединенія до сѣрнистаго калия включительно.

Получающіеся по схематической формулѣ три моля газа занимаютъ при атмосферномъ давленіи и при 0° объемъ въ $3 \times 22400 = 67200$ к. ст., между тѣмъ какъ 258 гр. смѣси едва занимаютъ 100 к. ст., т.-е. около $\frac{1}{700}$ этого объема. Происходящее отсюда очень сильное давленіе, получасное при горѣніи пороха въ замкнутомъ пространствѣ, возрастаетъ еще и отъ того, что теплота реакціи повышаетъ температуру болѣе чѣмъ до краснаго каленія; теплоты образованія участвующихъ веществъ опредѣляютъ теплоту реакціи 686J; если бы эта сумма энергіи могла сполна превращаться въ энергію движенія, то 1 гр. пороха было бы достаточно для перемѣщенія заряда вѣсомъ въ килограммъ со скоростью 16×10^4 ст./сек., т.-е. 1,6 километра/сек. Фактически используется только часть энергіи, потому что довольно сильно нагревается дуло огнестрѣльнаго орудія; кромѣ того, неизвѣстно, какая часть полной энергіи имѣется въ видѣ энергіи свободной, т.-е. способной превращаться въ другія формы (стр. 204).

Селитра плавится при 339°, а при болѣе высокой температурѣ, теряя кислородъ, переходитъ въ нитритъ калия (см. ниже). Реакція представляетъ историческій интересъ, потому что Шееле впервые такимъ путемъ открылъ и получилъ чистый кислородъ.

* Чтобы наглядно показать выдѣленіе кислорода, селитру плавятъ въ пробиркѣ и жидкость нагреваютъ до тѣхъ поръ, пока не станетъ за-

мѣтно выдѣленіе газа. Если теперь бросать въ расплавленную массу кусочки сѣры, то они сгораютъ съ необыкновенно яркимъ свѣтомъ, причѣмъ образуется сѣрнокислый калий и выдѣляются низшіе окислы азота въ видѣ бурныхъ паровъ.

Азотистокислый калий, KNO_2 , долгое время былъ самой употребительной солью азотной кислоты и примѣнялся для всѣхъ цѣлей, гдѣ требовалась азотистая кислота, въ особенности для приготовленія многихъ искусственныхъ красокъ. Въ послѣднее время его вытѣснилъ болѣе дешевый нитритъ натрія. Азотистокислый калий — соль, очень легко растворимая въ водѣ, желтоватаго цвѣта; получается она возстановленіемъ нитрата калия, обыкновенно съ помощью свинца (стр. 320). Такъ какъ она плохо кристаллизуется, то идетъ въ продажу большей частью вылитая въ палочки. Водный растворъ имѣетъ основную реакцію, потому что азотистая кислота — слабѣе кислота и ея соли замѣтно гидролизуются въ водномъ растворѣ.

Силикатъ калия. Зѣдкій или углекислый кали сплавляется съ двуокисью кремнія во всѣхъ пропорціяхъ, давая стекловидныя массы, которыя при продолжительномъ кипяченіи въ водѣ обильно растворяются; при этомъ получаютъ сиропообразныя жидкости, если только сплавы содержатъ не слишкомъ много двуокиси кремнія. Здѣсь не удастся обнаружить какихъ-либо опредѣленныхъ соединений. По щелочной реакціи растворовъ можно заключить, что имѣющійся силикатъ калия отчасти гидролитически расщепляется; при діализѣ оказывается, что часть кремневой кислоты находится въ коллоидальномъ состояніи, а электропроводность указываетъ, что данный растворъ постепенно измѣняется въ такомъ смыслѣ, что образуется все больше и больше гидроксидъ-іона и коллоидальной кремневой кислоты, потому что проводимость возрастаетъ ¹⁾, если растворъ сохраняется при тщательномъ изолированіи отъ внѣшнихъ воздѣйствій.

Концентрированный растворъ силиката калия извѣстенъ въ продажѣ подъ названіемъ *растворимаго стекла*, потому что, высушая на воздухѣ, онъ даетъ стекловидную массу. Въ веществахъ, пропитанныхъ или смазанныхъ этимъ растворомъ, онъ производитъ въ нѣкоторомъ родѣ отложеніе кремневой кислоты и поэтому находитъ въ техникѣ довольно широкое примѣненіе.

Кремнефтористоводородный калий. Растворы кремнефтористоводородной кислоты даютъ съ іономъ-калиемъ осадокъ весьма трудно растворимой соли K_2SiF_6 . Реакція должна производиться въ кисломъ растворѣ, потому что щелочныя жидкости разлагаютъ кремнефтористоводородную кислоту (стр. 412).

Осадокъ калийной соли имѣетъ необыкновенный видъ; въ жидкости онъ почти незамѣтенъ и образуетъ, если разсматривать его въ прозрач-

¹⁾ Гидроксидъ-іонъ даетъ по меньшей мѣрѣ вдвое большую электропроводность, нежели эквивалентное количество какого-либо другого аніона, какъ это оказалось на основаніи соответствующихъ изслѣдованій. Такъ какъ здѣсь включена возможность образованія другихъ іоновъ съ большой проводимостью, то, судя по возрастанію электропроводности, можно заключить объ увеличеніи гидроксидъ-іона.

номъ сосудѣ, переливающуюся въ блѣдныхъ краскахъ, просвѣчивающую опаловидную массу. Причина этого лежитъ въ томъ, что коэффициентъ преломленія этой соли очень мало отличается отъ коэффициента преломленія воды. Если въ какую-нибудь жидкость внести твердый порошокъ, коэффициентъ преломленія котораго очень близко подходит къ преломленію этой жидкости, то получаютъ цвѣта интерференціи, благодаря частичному взаимному погашенію различныхъ лучей, и остающійся въ результатъ свѣтъ окрашивается соответствующимъ образомъ. Различія въ величинѣ частичекъ обуславливаютъ погашеніе различныхъ лучей и отъ этого происходитъ призраваніе.

Очень сходна съ этой солью калийная соль борофтористоводородной кислоты, KBF_4 (стр. 415).

Ціанистый калий. При накаливанія металла калия съ азотистыми веществами и углеродомъ образуется ціанистый калий, KCN , наиболее важная соль ціанистоводородной кислоты (стр. 399). Въ прежнее время его готовили, главнымъ образомъ, накаливаніемъ смѣси поташа и азотсодержащаго угля, который получается при обугливаніи роговъ, кожи и другихъ животныхъ веществъ. Такъ какъ углекислый калий съ углемъ даетъ металлическій калий, то реакція сводится къ только-что указанной. Продуктъ содержитъ весьма грязный ціанистый калий, и, такъ какъ послѣдній не легко кристаллизовать и, следовательно, трудно очищать, то имѣющійся ціанистый калий нагрѣваніемъ воднаго раствора съ соединеніями желѣза переводился въ соль болѣе сложнаго состава, на примѣръ, желѣзистосинеродистый калий или кровяную соль (см. желѣзо), которую легко можно очистить кристаллизаціей. Затѣмъ изъ нея обратно готовится ціанистый калий.

Въ настоящее время, когда явился большой спросъ на ціанистый калий для добыванія золота, нашли еще другой путь. Ціанистыя соединенія получаютъ вообще при очень высокой температурѣ изъ элементовъ углерода и азота (стр. 399); такъ, на примѣръ, въ доменныхъ печахъ образуются значительныя количества ціанистого калия. Технически онъ можетъ добываться при пропусканіи амміака черезъ смѣсь углекислаго калия и угля при высокой температурѣ. Далѣе получается ціанистый барій изъ углекислаго барія, угля и свободного азота при температурѣ электрической печи; полученный продуктъ при дѣйствіи углекислаго или сѣрнокислаго калия превращается въ ціанистый калий.

Ціанистый калий—блѣдно цвѣта, легко растворимая въ водѣ соль, водный растворъ которой имѣетъ щелочную реакцію и сильный запахъ синильной кислоты. Это происходитъ потому, что синильная кислота—крайне слабая кислота; соли ея въ водномъ растворѣ отчасти гидролитически расщепляются; разлагающимъ образомъ на соли дѣйствуетъ уже углекислота воздуха. Ціанистый калий представляетъ сильный ядъ; несмотря на это, онъ имѣетъ различное примѣненіе въ технику. Его употребляютъ въ фотографіи для растворенія серебряныхъ солей, затѣмъ для гальваническаго нарощенія металловъ, именно для волоченія и серебренія, и, наконецъ, въ наибольшихъ количествахъ для извлеченія мелко раздробленнаго золота изъ золотоносныхъ росыпей именно въ южной Африкѣ. Такъ какъ всѣ эти примѣненія основываются

на образовании опредѣленныхъ соединенийъ съ названными тяжелыми металлами, то болѣе подробно говорить о нихъ можно будетъ лишь при этихъ металлахъ.

Въ аналитической и препаративной химіи цианистый калий служить, какъ энергичный восстановитель, который при температурѣ плавленія даетъ возможность выдѣлять многіе металлы изъ ихъ окисловъ и сѣрнистыхъ соединенийъ. При этомъ онъ переходитъ въ циановокислый и, соответственно, роданистый калий.

Относительно *циановокислаго калия* существовавшее было уже сказано (стр. 401). Онъ представляетъ собой бѣлаго цвѣта, легко растворимую въ водѣ соль, при подкисленіи выдѣляющую углекислоту, между тѣмъ какъ въ растворѣ образуется амміачная соль. Эта реакція, основанная на превращеніи циановой кислоты, была уже разъяснена въ другомъ мѣстѣ.

Тиоцианистый или *роданистый калий*, $KSCN$,—соль, которой пользуются главнымъ образомъ, когда дѣло касается примѣненія родана-іона SCN^- ; эта безцвѣтная соль растворяется въ водѣ легко съ весьма значительнымъ охлажденіемъ. Она получается при нагреваніи цианистаго калия съ сѣрой.

Щавелевокислый калий. Щавелевая кислота образуетъ съ калиемъ-іономъ не только двѣ соли, возможные для двухосновной кислоты, но, кромѣ того, еще одну, которую можно представить себѣ, какъ соединеніе щавелевой кислоты съ кислымъ щавелевокислымъ калиемъ. Изъ солей щавелевой кислоты наиболѣе извѣстны соединенія съ калиемъ, потому что они находятся въ сокѣ различныхъ растений, изъ которыхъ она очень рано была получена и привела къ открытію щавелевой кислоты.

Нейтральная соль $K_2C_2O_4 + H_2O$ бѣлаго цвѣта, легко растворима въ водѣ и находитъ примѣненіе въ фотографіи.

Кислая соль $KHC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ носитъ названіе кисличной соли, потому что впервые была получена изъ сока кислицы выпариваніемъ и кристаллизацией. Она труднѣе растворима въ водѣ, нежели нейтральная соль, и употребляется для выведенія чернильныхъ и желѣзныхъ пятенъ, потому что переводитъ соли желѣза въ растворимыя (комплексныя) соединенія.

Соль, имѣющая составъ $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 + 2H_2O$, легко получается при смѣшиваніи одной изъ предыдущихъ солей съ соответственнымъ избыткомъ щавелевой кислоты (или нѣсколько большимъ) въ горячемъ-концентрированномъ растворѣ. Въ такомъ случаѣ она скоро выкристаллизовывается, потому что растворяется довольно трудно. Эту соль употребляютъ въ объемномъ анализѣ, вмѣсто свободной щавелевой кислоты, потому что она не такъ легко выветривается, а потому точнѣе отвѣшивается.

* Если взять двѣ одинаковыхъ навѣски кислаго щавелевокислаго калия, одну изъ нихъ превратить нагреваніемъ въ углекислый калий и затѣмъ растворить вмѣстѣ съ другой, тогда по удаленіи угольной кислоты получается строго нейтральная жидкость,—доказательство того, что въ кислой соли содержится ровно вдвое меньше калия, чѣмъ тре-

бүется для приготовления нейтральной соли. Такимъ простымъ путемъ уже въ 1808 году Волластонъ доказалъ законъ кратныхъ отношеній (стр. 139).

Другія соединенія калия. При своей большой склонности къ ионизаціи калий можетъ образоватъ несолеобразныя соединенія только въ отсутствіи воды, и все эти соединенія обладаютъ свойствомъ при соприкосновеніи съ водою распадаться съ образованіемъ калия-иона вмѣстѣ съ соответствующими веществами. Можно назвать слѣдующія:

Перекись калия получается при горѣніи калия въ сухомъ кислородѣ. Ея составъ колеблется въ предѣлахъ, опредѣляемыхъ формулами K_2O_3 и K_2O_4 . Она растворяется въ водѣ съ выдѣленіемъ кислорода и съ образованіемъ перекиси водорода.

Водородистый калий, K_2H и K_4H_2 , образуется при пропусканіи водорода черезъ калий при 300°. Онъ представляетъ массу съ металлическимъ блескомъ, которая при болѣе высокой температурѣ снова теряетъ водородъ. Давленіе водорода возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, но не является независимымъ отъ степени разложенія, какъ, напримѣръ, у солей, содержащихъ кристаллизационную воду, а уменьшается по мѣрѣ разложенія. Это происходитъ отъ того, что вещество при этихъ температурахъ — *жидкое* и представляетъ измѣняющуюся смѣсь калия и водородистаго калия. Какъ упругость пара, напримѣръ, водной сѣрпой кислоты, измѣняется съ отношеніемъ воды и сѣрпой кислоты въ жидкости и поэтому уменьшается по мѣрѣ того, какъ при данной температурѣ испаряетъ все большую часть водн., точно такъ же давленіе водорода изъ жидкой смѣси уменьшается по мѣрѣ того, какъ она становится бѣднѣе водородомъ.

Это вытекаетъ на основаніи закона фазъ. Мы имѣемъ двѣ составныя части и двѣ фазы, именно жидкую смѣсь и газообразный водородъ. Слѣдовательно, имѣется двѣ степени свободы, т.-е. при данной температурѣ могутъ существовать различныя давленія, которыя зависятъ отъ состава жидкости.

Водородистый калий даетъ съ водою гидратъ окиси калия и водородъ. На воздухѣ онъ очень легко воспламеняется.

При дѣйствіи металлическаго калия на газообразный амміакъ получается, по уравненію $2K + 2NH_3 = 2KH_2N + H_2$, сѣрозеленоватая масса, *амидъ калия*, который можно разсматривать, какъ амміакъ, въ которомъ одинъ соединительный вѣсь водорода замѣненъ калиемъ. Соединеніе въ сильной степени обладаетъ способностью къ реакціямъ и служитъ для приготовления другихъ азотистыхъ соединеній именно въ органической химіи. При дѣйствіи закиси азота онъ переходитъ въ калийную соль азотистоводородной кислоты: $NH_2K + N_2O = KN_3 + H_2O$ (стр. 337). Водой амидъ калия разлагается на гидратъ окиси калия и амміакъ: $KH_2N + H_2O = KOH + NH_3$.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЕРВАЯ.

Натрій.

Общія свѣдѣнія. Химическія отношенія натрія чрезвычайно сходны съ отношеніями калия, такъ что въ большинствѣ случаевъ для химическихъ цѣлей одинъ металлъ можетъ замѣнить другой. Въ особенности это применимо къ реакціямъ іоновъ. Дѣло въ томъ, что натрій-іонъ сравнительно съ металломъ натріемъ представляетъ гораздо болѣе устойчивое состояніе и поэтому реакціи этого элемента, какъ и у калия, преимущественно характеризуются тѣмъ, что іонъ изъ металла получается особенно легко, тогда какъ металлъ изъ іона очень трудно. Такъ какъ далѣе и состояніе болѣе въ твердой формѣ ближе стоитъ къ іонному состоянію, нежели къ металлическому, то натрій, подобно калию, хотя и легко можетъ перомѣщаться изъ одной соли въ другую, напротивъ, лишь съ трудомъ изъ соли въ металлъ или соединеніе, приближающееся къ нему.

Въ природѣ металлическій натрій не встрѣчается, такъ какъ онъ повсюду можетъ проявить свою тенденцію къ превращенію въ іонъ. Напротивъ, іонъ-натрій чрезвычайно распространенъ и на ряду съ хлоромъ-іономъ, вмѣстѣ съ которымъ онъ является въ морской водѣ, можетъ считаться наиболѣе часто встрѣчающимся іономъ въ доступной намъ части земной коры.

Въ доброе старое время оба элемента, калий и натрій, смѣшивались другъ съ другомъ въ ихъ соединеніяхъ. Когда научились различать металлы (стр. 419), кали стали называть растительной, натръ — минеральной щелочью, потому что первая добывалась преимущественно изъ золи растений, другая изъ поваренной соли. Позднѣ Клапротъ нашель, что оба элемента на ряду другъ съ другомъ находятся въ минеральномъ царствѣ. Что касается растительнаго царства, то дѣйствительно есть существенная разница, такъ какъ соединенія калия требуются въ значительномъ количествѣ для нормальнаго развитія растений; хотя и соединенія натрія всегда находятся въ растеніяхъ, но они не играютъ никакой особенной роли и являются болѣе случайными составными частями, попадающими въ растенія изъ почвы. Такимъ образомъ, если даже нормальное произрастаніе, можетъ быть, и нарушается при полномъ отсутствіи соединеній натрія (относительно этого безусловныхъ доказательствъ не имѣется), то все-таки несомнѣнно, что количества натрія, въ которыхъ растенія, возможно дѣло, и нуждается, несравненно меньше, чѣмъ необходимымъ количествомъ калия.

Причину этого различія можно будетъ искать въ слѣдующемъ обстоятельстве. Между тѣмъ какъ почва, на которой произрастаютъ растенія, обладаетъ замѣчательнымъ свойствомъ извлекать изъ раствора и такъ прочно удерживать соединенія калия, что они очень мало могутъ выщелачиваться водою, къ соединеніямъ натрія почва относится иначе. Соединенія натрія не поглощаются и не задерживаются почвой, но безпрепятственно фильтруются черезъ нее. Поэтому содержаніе ка-

дѣйствіяхъ соединеній въ почвѣ; значительно и почти не зависитъ отъ случайныхъ условій; содержаніе натровыхъ соединеній измѣняется и носитъ случайный характеръ. Если у растений химическая потребность удовлетворяется какимъ-нибудь щелочнымъ металломъ, то, на основаніи принципа переживанія полезнаго, становится понятно, что такимъ металломъ является постоянно присутствующій калий, потому что организмы, жизнь которыхъ связана съ потребленіемъ натрія, должны были бы подвергаться иммираціи, въ силу легко наступающаго недостатка въ соединеніяхъ натрія.

По той же самой причинѣ натрій накапливается въ морской водѣ. Когда при разложеніи первичныхъ породъ (стр. 407), подъ вліяніемъ воды и углекислоты, щелочные металлы переходятъ въ растворъ въ формѣ своихъ іоновъ, то сначала они слѣдуютъ общему движенію воды въ океанъ. Но на этомъ пути большая часть калия задерживается, такъ какъ почва поглощаетъ его; напротивъ, натрій-іонъ спокойно совершаетъ свой путь до самаго моря и только въ рѣдкихъ случаяхъ опять выдѣляется въ твердомъ видѣ, когда морская вода черезъ испареніе концентрируется до образованія твердыхъ солей.

Такие случаи бывали именно въ прежніе геологическіе періоды и приводили къ образованію залежей каменной соли или хлористаго натра, причеиъ два іона, обильнѣе всего встрѣчающіеся въ морской водѣ, вмѣстѣ выдѣлялись въ видѣ твердой соли.

Металлическій натрій. Мы уже не разъ встрѣчались съ металлическимъ натріемъ; это—серебристо-бѣлый, мягкій и легко плавящійся металлъ, энергично реагирующій съ водой, а также легко вступающій въ соединеніе со многими другими веществами. Въ общемъ онъ относится совершенно одинаково съ калиемъ и отличается отъ него нѣсколько меньшей энергичностью своихъ реакцій.

Такъ, въ водѣ натрій не воспламеняется; однако, горитъ хорошо, если задержать его движеніе и связанное съ нимъ охлажденіе. Это бываетъ, если металлъ положить на мокрую бумагу или водную ступень изъ клея или крахмала. Тогда сгораетъ какъ выдѣляющійся водородъ, такъ и часть металла яркo-желтымъ пламенемъ, и въ томъ комбиненціи, гдѣ проходило такое горѣніе, въ теченіе довольно продолжительнаго времени всякое пламя горитъ съ ясно желтой окраской. Это зависитъ отъ того, что уже самыя незначительныя количества расплывшихъ соединеній натрія окрашиваютъ пламя въ желтый цвѣтъ (стр.82).

Натрій плавится при 97,5 и кипитъ около 740°. Плотность его пара трудно опредѣлять въ точности, однако, всѣ произведенные опыты согласнаю показываютъ, что нормальный вѣсъ паровъ натрія 23, т.-е. равняется соединительному вѣсу. Это равенство является общимъ свойствомъ металловъ, насколько они извѣстны въ формѣ паровъ; позднѣе будутъ приведены болѣе несомнѣныя подтвержденія этого правила.

Точка плавленія натрія понижается отъ примѣси другихъ металловъ. Особенно ясно это обнаруживается отъ прибавленія калия; такимъ путемъ очень легко получить сплавы, жидкіе при комнатной температурѣ.

* Эти явленія ни въ какомъ случаѣ нельзя толковать, какъ результатъ химическаго соединенія между двумя металлами; напротивъ, это

есть прямое следствие, вытекающее из того общего факта, что точка плавления вещества понижается от примесей, растворяющихся в жидкой форме этого вещества. Если точка плавления чистого вещества немного превышает комнатную температуру, то понижение может доходить до температуры ниже комнатной, т. е. может получиться жидкий сплав.

В первый раз металлический натрий был получен одновременно с калием (стр. 419), благодаря применению volta'sкого столба. Вскоре послѣ этого былъ открытъ другой способъ, аналогичныйъ указанному при калии: перегонка углекислаго натрия съ углемъ. По этому именно способу приблизительно съ 1860 года натрий добывался въ большихъ размѣрахъ, такъ какъ натрий употреблялся для получения алюминія. Въ новѣйшее время опять вернулись къ электролитическому способу; теперь натрий добывается электролизомъ гидрата окиси натрия. При сравнительно никакой стоимости электрической энергии въ соединеніи съ хорошими выходами такимъ путемъ натрий вырабатывается гораздо дешевле, нежели по старому способу. Весьма замѣчательно, что этотъ способъ идентиченъ съ тѣмъ, по которому впервые былъ полученъ натрий: и въ то время исходнымъ матеріаломъ послужилъ также гидратъ окиси натрия.

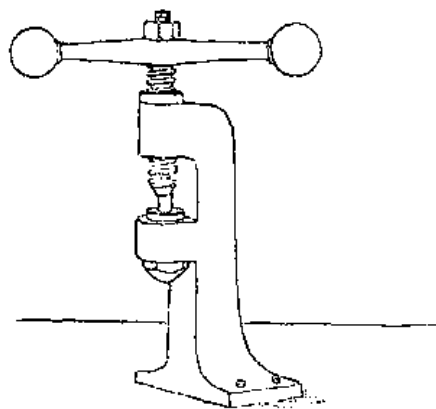


Рис. 106.

* Электролизъ производится въ желѣзныхъ котлахъ съ пористой перегородкой. На анодѣ выдѣляется кислородъ, на катодѣ натрий и водородъ; выдѣляющійся металлъ легче расплавленнаго гидрата окиси и поэтому всплываетъ наверхъ; время отъ времени его вычерпываютъ.

* Натрий можно также получать электролизомъ расплавленнаго хлористаго натрия. Однако, высокая точка плавленія этой соли составляетъ

большое неудобство; смѣшавъ ее съ хлористымъ калиемъ, можно понизить точку плавленія; тогда получается смѣсь натрия съ небольшимъ количествомъ калия.

Металлическій натрий находитъ многостороннее примѣненіе въ технике и лабораторіи. Онъ утратилъ прежнее значеніе при добываніи другихъ трудно возстановляющихся металловъ, такъ какъ это болѣе частью можетъ быть легче достигнуто съ помощью магнія и алюминія или электролитическимъ путемъ. Напротивъ, онъ служитъ для многихъ реакцій въ органической химіи, какъ энергичное возстановляющее средство и для полученія способныхъ къ реакціямъ промежуточныхъ соединенийъ.

Для указанныхъ цѣлей лучше всего брать металлъ въ такомъ состояніи, когда онъ представляетъ значительную поверхность. Такъ какъ, вслѣдствіе мягкости металла, его нельзя толочь или размалывать, то выдавливаютъ съ помощью прессы (рис. 106) черезъ узкія отверстія

проволоку или ленту натрія, смотри по формѣ отверстія. Но такъ какъ въ этомъ состояніи онъ очень быстро окисляется на воздухѣ, то проволоку спускаютъ или прямо въ ту жидкость, на которую она должна реагировать, или же собираютъ въ жидкость, липкую кислоту. Обыкновенно употребляемый для этой цѣли керосинъ имѣетъ то неудобство, что его трудно удалить; поэтому для химическихъ цѣлей лучше брать какой-нибудь болѣе летучій углеводородъ изъ низко кипящихъ фракцій нефти (бензинъ или петролейный эфиръ).

Натрій-іонъ. Общая характеристика калия-іона почти дословно приложима къ натрію-іону. Это также однозначный іонъ, безцвѣтный и образующій почти исключительно легко растворимыя соли. Въ этомъ отношеніи онъ превосходитъ даже калий-іонъ, потому что едва ли найдется трудно растворимая натровая соль, которую можно было бы съ удобствомъ и увѣренностью применять для открытія натрія-іона. Точно такъ же неизвестно ни одного натрового соединенія, которое позволяло бы по цвѣту поднаго раствора открывать натрій-іонъ. Это зависитъ отъ того, что всѣ водные растворы, содержащіе натрій, содержатъ его въ формѣ натрія-іона; другими словами, всякое соединеніе натрія, растворяясь въ водѣ, въ наибольшей части переходитъ въ натрій-іонъ.

Такимъ образомъ, аналитическое открытіе натрія являлось бы весьма труднымъ, если бы не было другого свойства, которое позволяетъ легко узнать элементъ. Это — желтое окрашиваніе, которое пріобрѣтаетъ пламя отъ присутствія натровыхъ соединеній (стр. 82). Какою формѣ или какому соединенію натрія слѣдуетъ приписать этотъ желтый цвѣтъ, съ достовѣрностью не удалось еще опредѣлить; для аналитическихъ цѣлей достаточно самаго факта, что всѣ натровыя соединенія даютъ это явленіе въ окислительномъ пламени.

Чтобы показать этотъ опытъ, въ безцвѣтное пламя Бунзеновской горѣлки внести испытуемое вещество; если оно въ растворѣ, то выпариваютъ и берутъ сухой остатокъ. Для помѣщенія вещества служить тонкая платиновая проволока, стибяемая на концѣ въ маленькую петлю.

Легко можно убѣдиться, что желтое окрашиваніе блѣдно-синяго Бунзеновскаго пламени обуславливается почти всеми веществами. Если платиновая проволока полежала нѣкоторое время на воздухѣ, т.-е. нѣсколько запылилась, то она сама по себѣ уже окрашиваетъ пламя; однако, это окрашиваніе быстро исчезаетъ. Но стоитъ только очищенную такимъ образомъ проволоку провести между пальцами, чтобы сообщить ей опять, то же самое свойство на нѣсколько мгновеній.

Это является слѣдствіемъ большого распространенія натрія, съ одной стороны, и большой чувствительности окрашиванія пламени — съ другой. Испаряя въ большомъ помѣщеніи немного натрія и опредѣляя количество, при которомъ въ этомъ пространствѣ Бунзеновская горѣлка одна начинала показывать окрашиваніе, удалось установить, что для этой реакціи достаточно менѣе 3×10^{-10} гр. натрія.

Затрудненіе, лежащее въ распространенности слѣдовъ натрія, можно обойти, наблюдая *продолжительность* желтаго окрашиванія пламени, когда нужно открыть болѣе значительныя количества этого элемента въ ивлюющейся пробѣ вещества. Между тѣмъ какъ слѣды натрія въ пыли

и почти во всѣхъ веществахъ даютъ лишь слабое и, въ силу летучести натровыхъ соединеній, скоро преходящее желтое окрашиваніе, замѣтныя количества натрія, скажемъ, миллиграммы, производятъ яркое желтое пламя, которое держится довольно продолжительное время съ неослабѣвающей яркостью. Нѣсколько опытовъ съ определенными количествами натровыхъ соединеній научаютъ химика разъ навсегда различать эти явленія.

Для количественнаго определенія натрія, понятно, этотъ методъ непримѣнимъ. Въ такихъ случаяхъ обыкновенно выдѣляютъ оба щелочные металлы калий и натрій одновременно въ видѣ однородныхъ солей (напримѣръ, хлористыхъ), определяютъ ихъ общій вѣсъ и затѣмъ въ смѣси определяютъ часть калия по методамъ, описаннымъ на стр. 426; разность дастъ количество натрія.

* Если мы знаемъ, что имѣются только два эти элемента, то можно воспользоваться методомъ *непрямого анализа*. Онъ основывается на томъ, что для реакціи съ однимъ и тѣмъ же количествомъ другого вещества требуются неодинаковыя вѣсовые количества соответственныхъ соединеній обоихъ элементовъ. Поэтому они даютъ также неодинаковыя количества соответствующихъ продуктовъ при совместныхъ превращеніяхъ. Это уясняется на нѣсколькихъ примѣрахъ.

Такъ какъ соединительный вѣсъ гидрата окиси натрія—40,06, а калия 56,15, то 1 гр. первого требуетъ для полной нейтрализаціи (стр. 183) $1/40,06 l = 24,97$ к. ст. и 1 гр. другого $1/56,15 l$ или 17,80 к. ст. нормальнаго раствора кислоты, смѣсь же двухъ гидратовъ окисей потребовала бы какое-нибудь среднее количество кислоты. Допустимъ, что въ 1 гр. смѣси находится x гр. натра и, следовательно, $(1-x)$ гр. калия, тогда израсходованное количество кислоты будетъ равняться $24,97x + 17,80(1-x)$ к. ст. Поэтому, определивши требуемое для нейтрализаціи смѣси количество кислоты S , можно вычислить величину x , потому что, изъ уравненія $24,97x + 17,80(1-x) = S$, $x = (S - 17,80)/7,17$.

Такимъ образомъ, если мы израсходовали, напримѣръ, 24,40 к. ст. кислоты, то $x = 0,502$.

* Тѣ же отношенія оказываются при совместномъ превращеніи въ другія соединенія. Пусть, напримѣръ, дана смѣсь двухъ хлористыхъ металловъ; выпаривая съ сѣрной кислотой и прокаливая остатокъ, превращаютъ ихъ въ сульфаты. Тогда вѣсовое отношеніе $2NaCl : Na_2SO_4$ равнялось бы 117,02 : 142,18 или 1 : 1,215, тогда какъ у калия отношеніе равно 149,18 : 174,34 или 1 : 1,169. Если при превращеніи независимой смѣси двухъ хлористыхъ металловъ изъ 1 гр. ея получается вѣсъ смѣшанныхъ сульфатовъ S , то опять имѣеть мѣсто уравненіе $1,215x + 1,169(1-x) = S$ и $x = (S - 1,169)/0,046$.

* Если вообще какое-нибудь число, отвѣчающее реакціи натровой соли, называемъ n и соответствующее число калийной соли k , а S —число, полученное для смѣси, то вообще имѣемъ уравненіе $x = (S - k)/(n - k)$.

* Такой непрямою анализъ всегда оказывается менѣе надежнымъ, нежели прямой. Съ одной стороны, приходится предположить, что имѣющаяся у насъ смѣсь, содержитъ только два вещества и никакихъ дру-

гихъ, съ другой — точность искомаго значенія x по необходимости меньше, чѣмъ точность найденной величины S , между тѣмъ какъ при прямомъ анализѣ обѣ величины пропорціональны другъ другу и поэтому имѣютъ одинаковую точность. Другими словами, если сдѣлать ошибку при опредѣленіи калия въ видѣ хлороплатината калия въ одну сотую вѣса этого соединенія, то и вычисленное отсюда количество калия вѣрно съ точностью до одной сотой. Если же сдѣлать ошибку въ сотой при опредѣленіи значенія S , то ошибка возрастаетъ. Въ первомъ примѣрѣ она доходитъ до 4%, во второмъ болѣе чѣмъ до 20%, въ чемъ легко убѣдиться путемъ вычисления. Это зависитъ отъ того, что искомая величина x пропорціональна не найденному значенію S , но разности $S - k$, какъ показываетъ формула. Если, напримѣръ, k вдвое больше S , то ошибка въ S на одну сотую будетъ равносильна ошибкѣ на двѣ сотыхъ въ $S - k$, а соответственно этому и x будетъ опредѣлять не вѣрно на двѣ сотыхъ своей величины. Вообще соответственная ошибка въ результатѣ относится къ ошибкѣ въ S такъ, какъ S къ $(S - k)$, т.-е. она тѣмъ больше, чѣмъ меньше разность $(S - k)$.

* Здѣсь не мѣсто излагать практическія правила, которыя могутъ быть выведены отсюда относительно выбора непрямыхъ методовъ; установку ихъ лучше, пожалуй, предоставить сообразительности читателей.

Гидратъ окиси натрія. Свойства этого важнаго соединенія были уже описаны; вмѣстѣ съ вѣдкимъ кали оно представляетъ типичное сильное основаніе.

По отношенію къ водѣ вѣдкій натръ ведетъ себя подобно вѣдкому кали; онъ растворяется съ сильнымъ разогрѣваніемъ, давая очень концентрированный растворъ, изъ котораго на холоду выдѣляется гидратъ $2NaOH + 7H_2O$. При кипяченіи растворъ, подобно раствору вѣдкаго кали, переходитъ въ состояніе сплавеннаго безводнаго соединенія. Причина такого отношенія, несогласнаго съ обычнымъ отношеніемъ растворовъ твердыхъ веществъ, та же самая, какъ и у вѣдкаго кали. Во влажномъ воздухѣ вѣдкій натръ раскисняется, поглощая воду, однако, снова затвердѣваетъ отъ помощи углекислоты еще скорѣе, чѣмъ раскиснившееся вѣдкое кали, потому что уже нормальный углекислый натръ представляетъ прочное на воздухѣ вещество, выдѣляющееся въ твердомъ состояніи.

Относительно приготовленія вѣдкаго натра можно почти дословно повторить изложенное на стр. 427. Его добываютъ электролизомъ изъ хлористаго натра или поваренной соли, между тѣмъ какъ прежде его готовили почти исключительно разложеніемъ углекислаго натра съ помощью извести.

Если нужно приготовить малыя количества чистаго гидрата для лабораторныхъ цѣлей, то можно исходить изъ чистаго металлическаго натрія и разлагать его водой. Одинъ изъ простѣйшихъ способовъ приготовленія состоитъ въ томъ, что металлическій натрій (лучше всего въ видѣ проволоки или ленты) помещаютъ въ платиновой или серебряной чашкѣ въ экскаторъ съ водой. Натрій разлагаетъ водяной паръ и превращается въ вѣдкій натръ, между тѣмъ какъ водородъ выдѣляется. Поэтому экскаторъ нужно снабдить газотводной трубкой, которая позволяетъ

выходить водороду, не давая проникать угольному ангидрату из воздуха. Для этого служит трубка, заряженная натронной известью, т. е. смесью фдкого натра и извести.

Можно также обливать амальгаму натрія водою. Разложение ея совершается медленно и слабо, именно постѣ того, какъ уже образовалось немного фдкого натра, и такимъ образомъ получается слабый растворъ очень чистаго фдкого натра. Если онъ не долженъ содержать уксусной кислоты, то слѣдуетъ предварительно удалить обыкновенно присутствующую къ дистиллированной водѣ уксусную кислоту.

Наконецъ, можно получить очень чистый растворъ фдкого натра, если сѣрнокислый натръ разлагать фдкимъ баритомъ. Ничтожная количества послѣдняго, растворяющагося въ фдкомъ натрѣ, удаляютъ осторожнымъ прибавленіемъ сѣрнокислаго натра.

При разложеніи воды натріемъ выдѣляются значительныя количества тепла (183*J*). На основаніи соответствующаго уравненія реакціи, теплоты образованія раствореннаго фдкого натра можетъ быть выведена равной 486*J* (111,8*K*). Такъ какъ при нейтрализаціи фдкого натра сильной кислотой выдѣляется затѣмъ 57*J* (стр. 197), то теплота растворенія натрія въ такой кислотѣ какъ разъ настолько же больше, нежели въ водѣ, именно 240*J*. То же самое число даетъ, на основаніи соображеній, приведенныхъ на стр. 198, теплота образованія іона натрія изъ металла, такъ что мы имѣемъ уравненіе $Na + aq = Na^+aq + 240J$ (57*K*). Значеніе нѣсколько меньше, чѣмъ для калия, хотя различія ничтожны.

Если сложить теплоту образованія іона-натрія съ теплотою образованія какаго-либо аніона, то получается теплота образованія соответствующей соли въ водномъ растворѣ.

Реакція фдкого натра, какъ у и кали, зависитъ, главнымъ образомъ, отъ гидроксила, поэтому онѣ идентичны съ реакціями фдкого кали. Дѣйствительно, въ лабораторіи оба гидрата примѣняются безъ различія, разъ только дѣло касается реакцій гидроксила, т. е. дѣйствія основныхъ свойствъ. То же самое относится къ техникѣ; рѣшающее значеніе для выбора имѣетъ здѣсь только стоимость. Прежде фдкій натръ былъ значительно дешевле кали; теперь различіе позначительна.

Перекись натрія. При накаливаніи натрія въ сухомъ воздухѣ, онъ сгораетъ, образуя тяжелый желтоватый порошокъ, составъ котораго выражается формулой NaO или Na_2O_2 . Нормальный вѣсъ этого вещества неизвѣстенъ; благодаря его связи съ перекисью водорода, имѣетъ нѣкоторую вѣроятность, формула Na_2O_2 .

Въ водѣ это соединеніе, называемое *перекисью натрія*, растворяется, давая щелочную жидкость, которая показываетъ реакціи перекиси водорода.

Между тѣмъ его не удается растворить безъ разложенія; обыкновенно выдѣляется въ то же время нѣкоторое количество кислорода, которое зависитъ, однако, отъ условій опыта; оно оказывается тѣмъ меньше, чѣмъ больше устраняется мѣстное разогрѣваніе.

Поэтому можно допустить, что реакція по существу выражается уравненіемъ $Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH$. Между тѣмъ оба вещества, т. е. фдкій натръ и перекись водорода, не остаются независимыми на ряду

другъ съ другомъ, но между ними происходитъ химическое взаимодействие, которое, вѣроятно, приводитъ къ образованию нѣкотораго количества перекиси натрія. Это количество зависитъ отъ температуры и концентрации; относительно величины его пока не имѣется точныхъ опредѣлений.

Растворъ перекиси натрія служитъ для окисленія, нѣкото перекиси водорода, именно при бѣленіи тканей. Поэтому соединеніе готовится въ большомъ масштабѣ, причемъ натрій въ алюминиевыхъ сосудахъ представляетъ дѣйствию сухого и лишеннаго углекислоты воздуха. Путемъ соответствующихъ приспособленій, основанныхъ на принципѣ противотока, устраняется слишкомъ сильное повышение температуры, отъ котораго могли бы страдать сосуды.

Даже въ сухомъ состояніи перекись натрія дѣйствуетъ, какъ энергичный окислитель. Углеродистыя вещества сами собою очень легко воспламеняются въ соприкосновеніи съ перекисью, такъ что при операціяхъ съ ней нужно избѣгать присутствія органическихъ веществъ.

Избыткомъ энергіи, имѣющимся въ перекиси натрія, можно воспользоваться для полученія металлическаго натрія путемъ соответствующей „связанной“ реакціи (стр. 200). Если смѣшать вещество съ сухимъ углемъ (нѣсколько больше одной десятой по весу) и нагревать, то происходитъ энергичная реакція, при которой получается углекислый натръ и перегоняется металлическій натрій $3Na_2O_2 + 2C = 2Na_2CO_3 + 2Na$. Это одинъ изъ простѣйшихъ способовъ показать полученіе металлическаго натрія въ малыхъ количествахъ изъ его соединеній.

Хлористый натръ. Самая распространенная изъ натровыхъ солей есть хлористая, которая въ формѣ поваренной соли является типичной солью. Она встрѣчается въ природѣ какъ въ твердомъ состояніи, въ видѣ каменной соли, такъ и въ растворѣ. Въ особенности вода океана содержитъ, какъ главныя составныя части, хлоръ-ионъ и натрій-ионъ, т. е. поваренную соль. Концентрація растворенной поваренной соли въ различныхъ моряхъ нѣсколько неодинакова; въ Нѣмецкомъ морѣ она очень мала, въ Средиземномъ относительно велика. Это зависитъ отъ отношенія между притокомъ воды и испареніемъ. Если притокъ рѣчной воды, въ которой содержаніе поваренной соли значительно меньше, чѣмъ въ морской, превышаетъ испареніе, то получается болѣе слабый растворъ; такой случай имѣется въ Нѣмецкомъ морѣ. Наоборотъ, если преобладаетъ испареніе, то остающаяся жидкость все болѣе и болѣе концентрируется. Такой случай—Средиземное море; но совершенно особенный примѣръ этого отношенія представляетъ Мертвое море, въ которомъ содержаніе соли приближается къ насыщенію.

Среднее содержаніе поваренной соли въ 100 частяхъ морской воды составляетъ: Мертвое море 22,0, Средиземное море 3,8, Атлантическій океанъ 3,6, Нѣмецкое море 0,5.

При значительно преобладающемъ испареніи, въ концѣ-концовъ, поваренная соль выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ и образуетъ залежи каменной соли. Иногда соль бываетъ нечиста, но механически перемѣшана съ другими веществами, находившимися въ водѣ.

Когда поднятыя массы, передвигающіяся въ землѣ, приходятъ въ соприкосновеніе съ слоями, содержащими въ себѣ соль, то онѣ растворя-

ить соль и выходить наружу въ видѣ „соляныхъ разсоловъ“. Изъ нихъ добываютъ поваренную соль, удаливъ воду испареніемъ. Для сбереженія при этомъ нѣкоторой части топлива рассолы заставляютъ стекать по высокимъ стѣнкамъ, сдѣланнымъ изъ хлорста, для того, чтобы удалить возможно большую часть воды путемъ свободнаго испаренія на воздухѣ. Такъ какъ при этомъ содержаніе соли (оно опредѣляется „градусами“ ареометра) увеличивается, то способъ называютъ градируваніемъ. Такимъ путемъ концентраціи можно достичь только до опредѣленнаго предѣла, потому что упругость пара соляного раствора уменьшается по мѣрѣ обогащенія раствора солью. Результатъ видимымъ образомъ зависяетъ также отъ степени относительной влажности воздуха.

Хлористый натръ при обыкновенныхъ условіяхъ кристаллизуется въ кубахъ правильной системы, которые безцвѣтны и прозрачны. Благодаря примѣсямъ, иногда обнаруживаются случайные цвѣта каменной соли, именно очень часто встрѣчается красное окрашиваніе отъ окиси желѣза.

Плотность чистаго хлористаго натра составляетъ 2,15. Свѣтотреломленіе и свѣторазлѣваніе незначительны. Особенное свойство каменной соли составляетъ проицаемость для лучей съ болѣе длинными волнами, лежащихъ за краснымъ цвѣтомъ. Благодаря такому отношенію, она сильно отличается отъ другихъ веществъ. Между тѣмъ какъ, напримѣръ, стекло обладаетъ такой же проицаемостью для *видимыхъ* лучей, какъ и каменная соль, и потому кажется прозрачнымъ, по отношенію къ длиннымъ волнамъ оно ведетъ себя, какъ непрозрачное вещество, и поглощаетъ ихъ, превращая въ теплоту.

При 775° поваренная соль плавится и въ то же самое время начинаетъ замѣтно испаряться.

Въ водѣ хлористый натръ растворяется легко. Насыщенный растворъ при комнатной температурѣ содержитъ 36 частей на 100 воды, а при температурѣ кипѣнія водъ — 39, т. е. лишь немного болѣе. Какъ используется это свойство при отдѣленіи каменной соли отъ другихъ солей, растворимость которыхъ сильно измѣняется съ температурой, объ этомъ было сказано уже раньше (стр. 444).

Растворъ хлористаго натра показываетъ реакціи хлора-іона и натрія-іона. Онъ имѣетъ чистый соленый вкусъ и всѣ высшія животныя потребляютъ выскѣ съ пищей болѣе или менше значительныя количества поваренной соли. Рѣзче всего эта потребность выражается у травоядныхъ животныхъ. Олени, козули и подобныя животныя страстно, иногда съ опасностью для жизни разыскиваютъ такія мѣста, гдѣ можно раздобыть поваренной соли. Плооядные животныя имѣютъ гораздо меньшую потребность въ поваренной соли. Это связано съ тѣмъ, что съ растительной пищей вносятся въ организмъ относительно большія количества калийныхъ солей, благодаря которымъ очень ускоряется выдѣленіе натрія и вызывается потребность въ замѣщеніи. Напротивъ, если пища животнаго происхожденія, то оба элемента воспринимаются уже въ томъ отношеніи, которое нужно животному организму.

У позвоночныхъ животныхъ натровыя соединенія находятся, главнымъ образомъ, въ плазмѣ крови и сокахъ тѣла, тогда какъ калий накопляется въ кровяныхъ шарикахъ.

Изъ водныхъ растворовъ поваренной соли при температурахъ выше—2° выдѣляются въ видѣ кубовъ извѣстные кристаллы безводной соли. При обычномъ плохомъ ростѣ эти кристаллы содержатъ немного маточнаго раствора, такъ что при нагреваніи они отдаютъ небольшія количества воды. При этомъ заключенная въ нихъ вода превращается въ паръ, давленіе котораго возрастаетъ съ повышеніемъ температуры, пока оно не сдѣлается настолько большимъ, что куски, изъ которыхъ заключается вода, растрескиваются. Если соль уже испытала это „растрескиваніе“, то вторично ее можно нагревать спокойно.

При низкой температурѣ изъ концентрированныхъ растворовъ кристаллизуется водная соль, формула которой $NaCl + 2H_2O$, въ видѣ моноклиническихъ кристалловъ. Они устойчивы до—2°, при дальнѣйшемъ нагреваніи они расплавляются въ жидкость, изъ которой скоро выдѣляется безводная поваренная соль въ видѣ мелкихъ кубовъ.

* Въ качествѣ менѣе устойчивой формы эти кристаллы образуются при комнатной температурѣ, если растворъ поваренной соли разлить тонкимъ слоемъ на стекляннѣй пластинкѣ и, продувая воздухъ, застыть его быстро испаряясь. Тогда при слабомъ увеличеніи подъ микроскопомъ наблюдается выдѣленіе косоугольныхъ кристалловъ; спустя короткое время, въ отдѣльныхъ мѣстахъ появляются обыкновенные кубы поваренной соли, которые пожираютъ первоначальные кристаллы.

Поваренная соль служитъ не только для пищи, но и, какъ самая распространенная натровая соль, исходнымъ матеріаломъ для полученія металлическаго натрія и всѣхъ другихъ натровыхъ соединений. Нѣкоторыя изъ ея превращеній уже указаны; къ изложенію другихъ переходимъ сейчасъ.

Бромистый и іодистый натръ походятъ на поваренную соль, только легче ея растворяются въ водѣ. Оба при низкихъ температурахъ образуютъ водные кристаллы съ $2H_2O$, изоморфные съ кристаллами воднаго хлористаго натра. Однако, температуры, при которыхъ они плавятся и превращаются въ безводные соли и насыщенный растворъ, лежатъ выше. Для бромистаго натра это наступаетъ около 50°, для іодистаго около 67°.

При изслѣдованіи растворимости этихъ солей въ водѣ и ея измѣненія съ температурой получаются отношенія, представленныя на черт. 107. Линія, обозначенная $NaBr + 2H_2O$, относится къ водному бромистому натру, обозначенная $NaBr$ —къ безводной соли. То же самое касается обѣихъ формъ іодистаго натра. Какъ видно, каждая изъ двухъ формъ имѣетъ свою собственную линію растворимости, независимую отъ другихъ. Въ томъ мѣстѣ, гдѣ обѣ линіи пересекаются, находится точка, гдѣ обѣ формы могутъ существовать на ряду съ насыщеннымъ растворомъ. Это есть та самая температура, при которой начинаютъ плавиться водные кристаллы.

Отсюда выходитъ, что каждой формѣ принадлежитъ своя собственная растворимость и что обѣ формы имѣютъ одинаковую растворимость при температурѣ, при которой онѣ превращаются одна въ другую. Въ этомъ отношеніи соли съ различными количествами кристаллизаціонной воды ведутъ себя совершенно такъ же, какъ различныя формы аллотропныхъ веществъ (стр. 252).

Какъ видно изъ чертежа, линии растворимости продолжаютъ по обѣ стороны выше точки пересѣченія. Значитъ, здѣсь превращеніе не наступаетъ необходимымъ образомъ такъ же, какъ при аллотропическихкихъ превращеніяхъ, т. е. возможны переходы какъ въ ту, такъ и въ другую сторону. Разсмотрѣніе чертежа показываетъ затѣмъ, что каждый разъ болѣе неустойчивая форма получаетъ болѣе высокую растворимость, сравнительно съ устойчивой, такъ что растворъ, насыщенный относительно неустойчивой формы въ соприкосновеніи въ „зародышами“, т. е. готовыми кристаллами устойчивой формы, выделяетъ твердую соль этой формы, слѣдовательно, по отношенію къ ней оказывается перенасыщеннымъ.

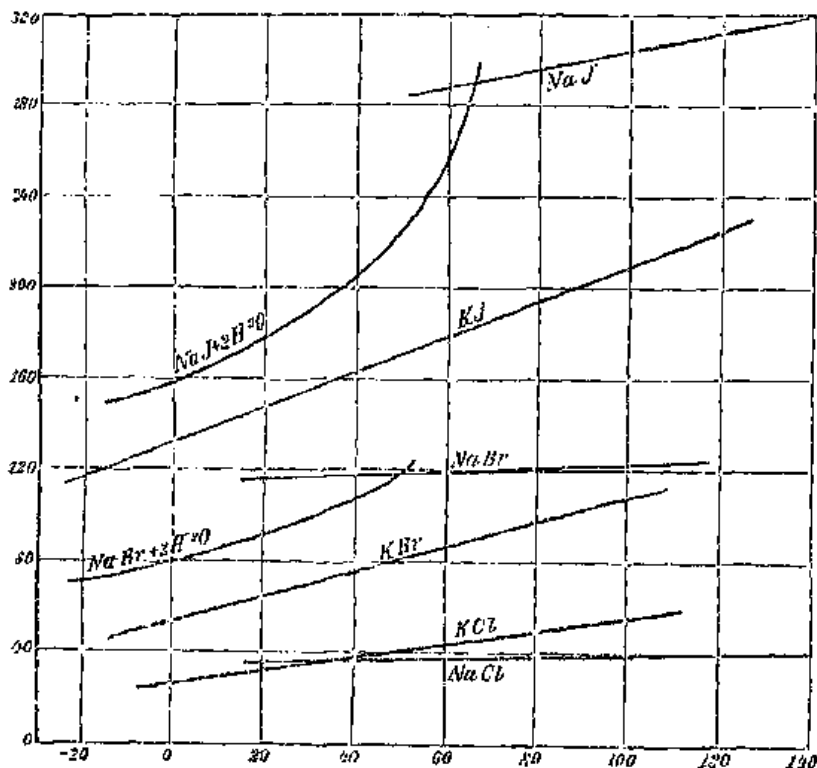


Рис. 107.

Такимъ образомъ, если, напримеръ, приготовить насыщенный при 30° растворъ безводнаго бромистаго натра и туда помѣстить кристаллы водной соли, то они будутъ расти и остающійся растворъ будетъ показывать меньшую концентрацію, соответствующую этой формѣ. Наоборотъ, насыщенный при 30° растворъ водной соли будетъ ненасыщеннымъ по отношенію къ безводной соли, т. е. въ немъ можетъ раствориться еще нѣкоторое количество этой соли. При этомъ слѣдуетъ, конечно, тщательно избѣгать присутствія водной соли, потому что достаточно крайне малыхъ количествъ ея для того, чтобы вызвать выдѣленіе этой формы. Но если прокалить безводную соль непосредственно

передъ опытомъ, то вся водная соль разрушается и не можно безъ опасенія растворять.

Эти разсужденія имѣютъ общее значеніе. Они показываютъ, что о растворимости соли или вообще какого-нибудь вещества можно говорить только тогда, когда указывается форма, которая должна быть въ равновѣсїи съ растворомъ. Вообще каждая форма имѣетъ свою собственную растворимость, и тамъ, гдѣ растворимости двухъ формъ становятся одинаковыми, лежитъ температура превращенія одной формы въ другую.

Наоборотъ, всякая линія, указывающая измѣненіе растворимости отъ температуры, оказывается *непрерывной* для каждой формы вещества. Если у линїи растворимости наблюдается изломъ, то это является несомнѣннымъ доказательствомъ того, что твердое вещество, находящееся въ равновѣсїи съ растворомъ, при температурѣ излома превратилось въ другую форму.

Бромноватокислый натръ. Въ чистомъ видѣ соединеніе не представляетъ особеннаго интереса. Въ смѣси съ бромновымъ натромъ, въ которой эта соль получается изъ фдкаго натра и брома по уравненію $6NaOH + 3Br_2 = NaBrO_3 + 5NaBr + 3H_2O$, онъ является, реактивомъ для выдѣленія въ свободномъ видѣ опредѣленнаго количества брома. Для этого требуется только обработать смѣсь кислотой, причемъ снова выдѣляется то же самое количество брома, какое было употреблено для приготовленія смѣси. Реакція можетъ быть выражена уравненіемъ: $HBrO_3 + 5HBr = 3H_2O + 3Br_2$ или въ іонахъ $BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3H_2O + 3Br_2$. Смѣсь получается при приливаніи брома въ фдкій натръ до тѣхъ поръ, пока окраска брома не перестаетъ оставаться, и жидкость выпаривается; при этомъ избытокъ брома удаляется.

Хлорноватокислый натръ. Въ противоположность калию хлорноватокислый натръ весьма обильно растворяется въ водѣ. Поэтому въ настоящее время онъ находитъ примѣненіе во многихъ случаяхъ, гдѣ требуется іонъ хлорноватой кислоты, съ его окислительнымъ дѣйствіемъ, и желательна большая концентрація раствора, нежели позволяетъ получить хлорноватокислый калий. Соль получается подобно хлорноватокислому калию; она образуетъ хорошо кристаллизующіеся кубы и другія формы тригональной системы, которые обладаютъ свойствомъ, подобно кварцу, вращать плоскость поляризаціи свѣта. Но въ то время, какъ кварцъ регулярно обнаруживаетъ явленіе, если свѣтъ проходитъ въ кристаллѣ параллельно главной оси, хлорноватокислый натръ вращаетъ плоскость поляризаціи одинаково независимо отъ направленія луча въ кристаллѣ. Это является слѣдствіемъ того, что кристаллы здѣсь принадлежатъ къ правильной системѣ, тогда какъ кварцъ — гексагональной системы.

Азотнокислый натръ. Эта безводная соль, кристаллизующаяся въ крупныхъ ромбоэдрахъ и плавящаяся при 320° , является въ настоящее время наиболѣе важнымъ соединеніемъ азотной кислоты. Она встрѣчается въ громадныхъ количествахъ въ Чили. Въ такихъ бездождныхъ областяхъ могла получиться эта легкорастворимая соль. Какимъ

образом она возникла, достоверно или вероятно сказать нельзя; в пользу происхождения из солей морской воды говорит постоянное нахождение йодистых соединений в формах йодноватокислого натра. Но какія отношенія должны были существовать для того, чтобы вызвать столь энергичное окислительное дѣйствіе, что на ряду съ нитратомъ еще и йодъ перешелъ въ йодноватую кислоту и даже часть хлора въ хлорную кислоту (соль ея при некоторыхъ условіяхъ находится въ чилийской селитрѣ до несколькихъ процентовъ), это еще необъяснено. Можетъ быть, слѣдуетъ предположить, что во время образованія этой соли дѣйствовала причина, благодаря которой получались необыкновенно большія количества озона; его дѣйствіе могло бы объяснить происхожденіе этихъ соединений высшихъ окисловъ изъ какихъ-либо имѣвшихся соединений натрія.

Сырой нитратъ содержитъ примѣси земли и глины и очищается обыкновенной кристаллизацией. Такъ какъ растворимость соли очень сильно измѣняется съ температурой, какъ это видно изъ нижеслѣдующей таблицы, то очищеніе этимъ путемъ удается легко.

Растворимость азотнокислого натра.

При:	100 гр. воды растворяютъ:
—6°	68,8 гр. $NaNO_3$
0	72,9
+20	87,5
40	102
60	122
80	148
100	180
110	200

Азотнокислый натръ, какъ таковой, въ большихъ количествахъ применяется для удобреній; онъ составляетъ самое важное искусственное азотистое питаніе для культурныхъ растений и его примѣненіе ограничено только его стоимостью. Въ формахъ аниона азотной кислоты азотъ наиболее доступенъ растенію, и потому это удобреніе дѣйствуетъ очень быстро. Но такъ какъ почва не удерживаетъ этого вещества, какъ это бываетъ съ калиемъ, фосфорной кислотой и амміакомъ, то удобреніе чилийской селитрой можно давать непосредственно передъ тѣмъ, какъ растеніе потребуетъ азотъ.

Далѣе, громадныя количества азотнокислого натра служатъ для полученія азотной кислоты (стр. 309) и для превращенія въ нитратъ калия (стр. 444). Затѣмъ онъ употребляется для полученія нитросоединеній, причѣмъ предварительно не выдѣляютъ изъ соли азотную кислоту, но прямо примѣняютъ смѣсь нитрата натрія съ сѣрной кислотой, которая при перегонкѣ давала бы азотную кислоту. Наконецъ, значительная часть соли переводится въ нитритъ натрія, который находитъ массовое примѣненіе при приготовленіи искусственныхъ красокъ.

Для фабрикаціи пороха, вмѣсто нитрата калия, польза употреблять нитратъ натрія, потому что порохъ, приготовленный изъ него, сѣрѣть.

Азотистокислый натръ (нитритъ натрія). Азотистокислый натръ готовится и применяется въ большихъ количествахъ, вмѣсто нитрита калия, отъ котораго отличается тѣмъ, что легче готовится въ чистомъ видѣ. Это—весьма растворимая въ водѣ соль съ слабо щелочной реакціей; при обжариваніи вполотаму она выдѣляетъ красныя пары окисловъ азота (стр. 320); получается она нагреваніемъ азотнокислаго натра съ металлическимъ свинцомъ, подобно азотистокислому калию (стр. 446).

Сѣрноокислый натръ. Нейтральный сѣрноокислый натръ, Na_2SO_4 , въ водныхъ кристаллахъ состава $Na_2SO_4 + 10H_2O$, очень хорошо извѣстенъ подъ названіемъ глауберовой соли. Она получила свое названіе по имени врача и химика Глаубера (1640), который ввелъ соль во врачебный обиходъ и приписывалъ ей большую цѣлебную силу, поэтому назвалъ ее „Sal mirabile“. Ея дѣйствіе на человѣческій организмъ, въ сущности, состоитъ въ томъ, что, попадая въ кишечный каналъ, соль значительно обогащаетъ водой его содержимое и такимъ образомъ способствуетъ испраженію.

* Это происходитъ отъ того, что черезъ кишечныя стѣнки диффузія глауберовой соли совершается очень трудно. Поэтому уравновѣшеніе концентрацій, которое стремится установиться при всѣхъ условіяхъ, въ этомъ случаѣ достигается не потому, что растворенное вещество смѣшивается съ жидкостями организма, но, наоборотъ, изъ нихъ должна поступать вода въ кишечный каналъ.

* Отсюда слѣдуетъ, что всѣ другія соли, обладающія тѣмъ же самымъ свойствомъ, т.-е. непроникающія черезъ стѣнки кишечника и не обнаруживающія другихъ дѣйствій на организмъ, должны относиться точно такимъ же образомъ; на самомъ дѣлѣ это такъ и бываетъ; сѣрнокислая магнезія (горькая соль) дѣйствуетъ совершенно одинаково съ глауберовой солью.

Отношенія растворимости сѣрнокислаго натра довольно сложны и представлены на черт. 108. Отличаютъ три различныя линіи растворимости, которыя принадлежатъ тремъ различнымъ формамъ соли. Одна изъ этихъ формъ, устойчивая при болѣе высокихъ температурахъ, не содержитъ воды; при среднихъ температурахъ устойчива обыкновенная глауберова соль съ $10H_2O$, и, кромѣ того, можно получить при низкихъ температурахъ еще неустойчивую соль, которая содержитъ только $7H_2O$.

Если прослѣдить линіи черт. 108 справа налево, то находимъ прежде всего, что линія безводной соли, обозначенная 0, вопреки отношенію большинства солей, имѣетъ подъемъ по направленію пони-

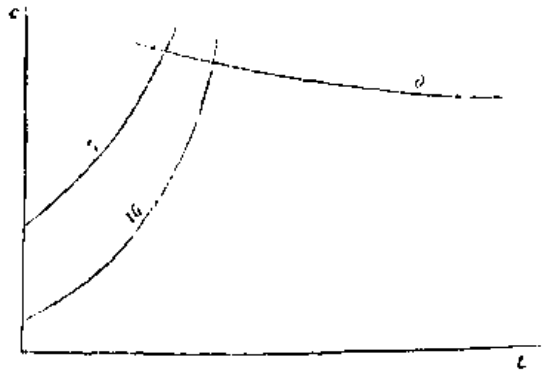


Рис. 108.

жающихся температуръ. Тотъ фактъ, что соль уменьшаетъ свою растворимость съ повышеиіемъ температуры, связанъ съ тѣмъ, что соль растворяется съ нагреваніемъ въ своемъ почти насыщенномъ растворѣ, или же выдѣляется изъ своего насыщеннаго раствора (стр. 211), съ охлажденіемъ.

Линію безводной соли можно прослѣдить до 20° внизъ. Но отъ 32° растворы оказываются пересыщенными по отношенію къ обыкновенной глауберовой соли съ 10H₂O и поэтому ихъ можно приготовить только строго избѣгая присутствія этой соли. Это требуетъ нѣкоторой предосторожности, потому что соль, какъ мы сейчасъ увидимъ, распространена повсюду въ илли.

При 32° линія безводной соли пересѣкается линіей (обозначена 10) растворимости глауберовой соли; здѣсь, слѣдовательно, могутъ существовать обѣ соли вмѣстѣ съ растворомъ, потому что въ этой точкѣ оба насыщенные растворы имѣютъ одинаковое содержаніе соли. Легче всего получить такое состояніе, если глауберову соль нагрѣть на 32°. Повидимому, она подвергается плавленію. Однако, дѣло идетъ о болѣе сложномъ процессѣ, потому что жидкость имѣетъ не тотъ же самый составъ, какъ твердая глауберова соль, но оказывается болѣе богата водой. Это происходитъ отъ того, что вмѣстѣ съ тѣмъ выдѣляется безводная соль, поэтому при еще болѣе продолжительномъ нагреваніи при этой температурѣ не получается прозрачной жидкости, но послѣ того, какъ исчезла вся глауберова соль, образуется жидкая калица безводной соли и насыщеннаго раствора.

Линію раствора глауберовой соли съ 10H₂O можно прослѣдить нѣсколько ниже 0°. Растворимость соли съ пониженіемъ температуры очень быстро уменьшается, такъ что при 0° жидкости содержитъ только 0,05 сѣрнохлористаго натра (перечисленнаго на безводную соль).

Насколько до сихъ поръ мы рассмотрѣли отношенія, дѣло идетъ о двухъ независимыхъ линіяхъ растворимости, изъ которыхъ одна принадлежитъ безводной соли, другая—соли съ 10H₂O. Этотъ случай отличается отъ бромистаго и іодистаго натра только тѣмъ, что здѣсь одна изъ линій падаетъ, тогда какъ тамъ обѣ линіи поднимаются.

Слѣдуетъ особенно отмѣтить, что изломъ на линіи растворимости при 32° происходитъ только отъ того, что при этой температурѣ *твердая фаза равновѣсія* раствора оказывается илой. Прежде думали, что при этой температурѣ въ растворѣ происходитъ нѣчто особенное, въ родѣ того, что соль никакъ 32° растворена, какъ водная, выше 32°, какъ безводная; иногда еще и теперь высказываются подобныя ни на чемъ не основанныя воззрѣнія. Между тѣмъ при болѣе тщательномъ изслѣдованіи свойства *раствора* при прохожденіи черезъ эту температуру никакого непостоянства не оказывается, и на растворѣ эта температура ни чѣмъ не отличается отъ другихъ температуръ. Единственно, что измѣняется при этой температурѣ, это свойство *твердой соли*, и это—достаточная причина для появленія новой линіи растворимости.

Нѣсколько усложняются процессы еще и вслѣдствіе того, что довольно легко могутъ получаться растворы, сильно пересыщенные по отношенію къ соли съ 10H₂O. Фактическая сторона явления пересыщенія

не изучены такъ разносторонне ни у одного вещества, какъ у глауберовой соли.

Пересыщенные растворы получаютъ при нагреваніи глауберовой соли съ половиною по вѣсу воды, пока не исчезнутъ всѣ твердыя части; сосудъ оставляютъ охлаждаться, закрывая его отъ пыли, но не отъ воздуха; достаточно, напримеръ, закрыть натою пробкой. Если по охлажденіи удалить пробку, то обыкновенно сейчасъ же начинается кристаллизація. Это происходитъ отъ того, что въ городской пыли чрезвычайно распространена глауберова соль; она возникаетъ изъ всюду находящейся соединеній натрія (стр. 453) и сѣрнистаго газа, образующагося при горѣніи каменнаго угля, въ которомъ есть сѣра. Если эти опыты производить въ деревнѣ, вдали отъ такихъ очаговъ пыли, содержащей глауберову соль, то кристаллизація можетъ не наступить. Такъ какъ долго не вѣрили, что въ этомъ причина „самопроизвольной“ кристаллизація глауберовой соли, то кристаллизація пересыщенныхъ растворовъ казалась чѣмъ-то особеннымъ и таинственнымъ. Благодаря работамъ съ другими веществами, которые въ пыли не встрѣчаются или же встрѣчаются рѣдко, можно, впрочемъ, убѣдиться, что пересыщеннымъ растворамъ свойственна вообще большая устойчивость и что они неустойчивы именно только по отношенію къ зародышамъ ихъ собственнаго твердаго вещества.

* Количество твердаго вещества, вызывающія кристаллизацію, хотя незначительны, но все же измеримы. Предѣлъ лежитъ приблизительно около одной миллионной доли миллиграмма.

При охлажденіи пересыщенного раствора глауберовой соли, примерно до 5° , появляются другіе кристаллы, которые имѣютъ составъ $Na_2SO_4 + 7H_2O$; линія растворимости ихъ также показана на черт. 108. Эта линія цѣлкомъ проходитъ выше линіи соли $10H_2O$ и отсюда слѣдуетъ, что растворы, насыщенные солью 7, всегда оказываются пересыщенными по отношенію къ соли 10. Слѣдовательно, если въ смѣсь, содержащую соль 7 и растворъ, внести немного соли 10, то сначала растворъ выдѣлитъ столько соли, что получится насыщеніе по отношенію къ 10, т.-е. концентрація раствора доходитъ до той точки, которая лежитъ на линіи 10 подъ первой точкой, лежащей на линіи 7. Но такой растворъ не насыщенъ относительно соли 7; такимъ образомъ, слѣдствіемъ этого должно быть раствореніе этой соли. Благодаря этому, растворъ опять становится пересыщеннымъ относительно соли 10 и она выдѣляется. Это совершается, очевидно, до тѣхъ поръ, пока, наконецъ, не исчезнетъ вся соль 7 и не замѣстится солью 10.

Можно спросить, почему же вообще выдѣляется сперва неустойчивая соль 7, тогда какъ растворъ могъ бы дать прямо устойчивую соль 10? Отвѣтъ лежитъ въ общемъ правилѣ первоначальнаго появленія болѣе неустойчивыхъ формъ (стр. 204).

Если охладить, наконецъ, растворъ до -15° , то самопроизвольно выдѣляется глауберова соль, и пересыщеніе прекращается, причемъ не требуется готозаго зародыша твердой соли. Область, въ которой выдѣленіе не наступаетъ безъ такого зародыша, можно отличать подъ названіемъ *мстабильной* отъ *лабильной области*, въ которой выдѣ-

ление наступают без зародышей. Всякій переходъ за извѣстной предѣлъ ведетъ сначала въ метастабильную область и затѣмъ лишь въ лабильную. Между тѣмъ очень трудно установить границы обѣихъ областей.

На воздухѣ кристаллы глауберовой соли *выветриваются*, т.-е. теряютъ воду и превращаются въ тонкій бѣлый порошокъ безводной соли. Причина лежитъ въ томъ, что упругость пара глауберовой соли (или, точнѣе, смеси глауберовой соли и безводной соли) оказывается больше среднего давленія водяного пара въ воздухѣ (стр. 121), такъ что соль должна терять воду и переходить въ безводную соль.

* На основаніи этого можно сдѣлать возраженіе противъ вышеприведеннаго объясненія кристаллизаціи (наимѣеъ выпл) пересыщенныхъ растворовъ глауберовой соли, потому что въ выпл не можетъ быть глауберовой соли, но только выветрившаяся глауберова соль, т.-е. безводная соль. Это правнѣе, между тѣмъ какъ опытъ показываетъ, что и выветрившаяся глауберова соль производитъ кристаллизацію пересыщенныхъ растворовъ и теряетъ это свойство лишь послѣ прокаливанія. Слѣдовательно, въ соли, выветрившейся при обыкновенной температурѣ, по видимому, присутствуютъ еще слѣды неизмѣнившейся глауберовой соли, достаточные для того, чтобы произвести кристаллизацію, или же при выветриваніи получается нѣкоторая форма соли, которая въ соприкосновеніи съ растворомъ сейчасъ же опять даетъ глауберову соль, чего безусловно не бываетъ съ прокаленной безводной солью. Какое изъ этихъ двухъ объясненій отнѣчаетъ дѣйствительности, до сихъ поръ еще не установлено.

Неповрежденные кристаллы глауберовой соли могутъ сохраняться въ сухомъ воздухѣ, не выветриваясь; но разъ только выветриваніе началось въ одномъ мѣстѣ, то оно идетъ дальше, и притомъ по закону, который опредѣляется кристаллической формой выветривающейся соли (стр. 260). Но здѣсь опять мы имѣемъ явленія вродѣ переохлажденія, которыя разрѣшаются лишь присутвіемъ другой фазы. Примѣняя законъ фазъ къ этому случаю, получаемъ слѣдующее: такъ какъ имѣется система изъ двухъ компонентовъ, сѣрнокислаго натра и воды, то сумма фазъ и степеней свободы равна четыремъ. Если даны двѣ фазы, подвая соль и водяной паръ, то система имѣетъ еще *два* степени свободы, т.-е. при данной температурѣ (въ извѣстныхъ предѣлахъ) возможна какая угодно величина упругости пара. Но если прибавить еще одну фазу, то остается только *одна* степень свободы, т.-е. къ каждой температурѣ соответствуетъ определенное давленіе. Поэтому такая система ведетъ себя, какъ чистая жидкость, такъ какъ имѣетъ определенную упругость пара, независимую отъ количества фазъ, т.-е. независимую отъ отношеній между глауберовой солью, безводной солью и водянымъ паромъ. Такой законъ, дѣйствительно, выведенъ на основаніи наблюденія, однако, въ этомъ случаѣ давленіе устанавливается медленнѣе, тѣмъ у жидкости.

Такъ какъ для опредѣленія сейчасъ разсмотрѣнной системы важны *два* твердыя фазы, то отсюда слѣдуетъ, что вообще нельзя говорить просто объ упругости пара какого-нибудь гидрата; напротивъ, нужно указать, какое твердое тѣло, кромѣ того, должно находиться въ равнѣ-

вѣсн ет. парами. Многія соли образуютъ нѣсколько гидратовъ; поэтому каждая комбинація изъ двухъ гидратовъ (равнымъ образомъ изъ одного гидрата и ангидрида) должна имѣть свою собственную упругость пара. Это также подтверждается опытомъ.

Сѣрниокиселый натръ, кромѣ медицинскихъ цѣлей, употребляется еще при фабрикаціи стекла и въ нѣкоторыхъ другихъ отрасляхъ индустріи. Въ очень большихъ количествахъ онъ является побочнымъ и промежуточнымъ продуктомъ. Какъ побочный продуктъ, онъ получается при выработкѣ соляной кислоты изъ поваренной соли и азотной кислоты изъ чилийской солитры. Наибольшую часть этой соли превращаютъ затѣмъ въ углекиселый натръ или соду. Способы этого превращенія скоро будутъ изложены.

Сѣрниокиселый натръ встрѣчается и въ природѣ. Какъ минералъ, онъ носитъ названіе тенардита и очень часто находится въ естественныхъ водахъ, которыя являются нѣлѣбными источниками противъ пищеварительныхъ расстройствъ, если только содержатъ въ растворѣ болѣе значительныя количества глауберовой соли (карлебаденка вода).

Кислый сѣрниокиселый натръ. Эта соль по способу полученія, по своему приращенію и, наконецъ, по химическимъ отношеніямъ совершенно одинакова съ кислымъ сульфатомъ калия.

Сѣрнистоокиселый натръ. Сульфитъ натрія, нейтральная соль состава $Na_2SO_3 + 7H_2O$, идетъ въ продажу въ крупныхъ кристаллахъ; она употребляется, главнымъ образомъ, въ фотографіи для предохраненія „проявителя“ отъ дѣйствія кислорода воздуха. Проявители представляютъ собой щелочные растворы различныхъ органическихъ соединений, которыя служатъ для восстановленія металлическаго серебра изъ серебряныхъ соединений подвергавшейся освѣщенію фотографической пластинки. Самъ сульфитъ едва ли можетъ восстанавливать серебро, но онъ до нѣкоторой степени задерживаетъ окисленіе проявителя на воздухѣ и поэтому дольше сохраняетъ его бездѣйственнымъ и годнымъ къ употребленію.

Въ водѣ соль растворяется легко. При нагреваніи она распадается, подобно сѣрниокислему натру, на безводную соль и насыщенный растворъ; растворимость ея измѣняется аналогично сульфиту натрія.

На воздухѣ кристаллы водной соли покрываются порошковатымъ налетомъ сѣрниокиселаго натра, который образуется вслѣдствіе окисленія соли, такъ что по вѣншнему виду кристалловъ можно опредѣлить пригодность соли.

Извѣстенъ также кислый сѣрнистоокиселый натръ; эта соль расплывается и на воздухѣ окисляется еще легче, нежели нейтральная соль. Концентрированный растворъ $NaHSO_3$ находитъ техническое примѣненіе подъ названіемъ „сульфитной щелочи“.

Окисленіе растворовъ этихъ солей на воздухѣ необыкновенно замедляется отъ присутствія органическихъ веществъ (спиртъ или сахаръ). Здѣсь дѣло опять идетъ о каталитическомъ вліяніи, но на этотъ разъ оно направлено не въ смыслъ ускоренія, а въ смыслъ замедленія скорости реакціи (стр. 110, прим.).

Сѣрнистый натръ. Что касается отношенія водныхъ растворовъ сѣрнистаго натра Na_2S и сульфидрата $NaHS$, то можно сослаться на

изложенное при ебритетомъ калии (стр. 442); твердые соли получаютъ изъ растворовъ въ видѣ хорошихъ кристалловъ квадратной системы, содержащихъ $9H_2O$. Безводный ебритетый натръ получается въ видѣ мясокрасной массы при восстановленіи ебритокислаго натра углемъ.

Нечистая смесь различныхъ полисульфидовъ натрія выхвѣтъ съ ебритокислымъ или ебритоватистокислымъ натромъ (смотря по температурѣ реакціи) готовится подъ названіемъ ебритой пачки сплавленіемъ соды съ ебритой и примѣняется въ медицинѣ и различныхъ отрасляхъ промышленности.

Ебритоватистокислый натръ (тисебритетый натръ)—наиболѣе известная соль ебритоватистой кислоты (стр. 288); она получается нагреваніемъ раствора нейтральнаго ебритокислаго натра съ ебритой; ебрит растворяется и въ растворѣ находится соль $Na_2S_2O_3$, по составу отличающаяся отъ сульфита только на одинъ соединительный вѣсъ ебриты. Изъ раствора она добывается выпариваніемъ въ формѣ крупныхъ прозрачныхъ кристалловъ моноклинической системы съ $5H_2O$.

Технически ебритоватистокислый натръ готовится изъ ебритетаго калия (содовые остатки; стр. 471); окисляясь на воздухѣ, онъ переходитъ въ ебритоватистокислый калий, который разлагають ебритокислымъ натромъ ($CaS_2O_3 + Na_2SO_4 = CaSO_4 + Na_2S_2O_3$).

Соль примѣняется въ большихъ количествахъ. Отчасти она служитъ въ фотографіи для „фиксажа“, такъ какъ растворяетъ труднорастворимыя соли серебра; полученныя на пластинкахъ изображенія обрабатываются ебритоватистокислымъ натромъ, чтобы удалить неизмѣненную серебряную соль и сдѣлать изображеніе нечувствительнымъ къ свѣту. Теорія этихъ процессовъ будетъ изложена при серебрѣ.

Затѣмъ громадные количества тисебритетаго натра употребляются какъ „антихлоръ“, для удаленія послѣднихъ слѣдовъ хлора изъ волокнистыхъ веществъ, выбѣленныхъ хлоромъ; соль переводитъ свободный хлоръ въ безвредный хлоръ-ионъ и одновременно образуется ебритная кислота. Реакцію можно написать такъ: $Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaCl + 2H_2SO_4 + 6HCl$.

Подобно хлору, реагируетъ бромъ. Напротивъ, іодъ переводитъ ебритоватистокислый натръ въ тетраіодовую соль. Такъ какъ реакція была уже разъяснена раньше (стр. 290 и 291), то здѣсь можно только повторить формулу: $2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$ или въ формѣ ионовъ $2S_2O_3^{''} + I_2 = S_4O_6^{''} + 2I'$.

Поэтому ебритоватистокислый натръ служитъ въ объемномъ анализѣ для опредѣленія свободнаго іода. Онъ имѣетъ весьма серьезное преимущество, потому что его растворы вполне сохраняются на воздухѣ, не окисляясь. Въ этомъ отношеніи его слѣдуетъ предпочесть ебритокислому натру, который прежде употреблялся для опредѣленія іода. Важно только, чтобы растворъ ебритоватистокислаго натра не былъ кислымъ, потому что уже угольная кислота воздуха производитъ въ очень разведенныхъ растворахъ разложеніе съ выдѣленіемъ ебриты (стр. 288). Такъ какъ іодная реакція весьма чувствительна, то здѣсь предпочтительно брать именно разведенные растворы и готовить ихъ не задолго до употребленія. Лучше всего дѣлать это, разбавляя измѣренное количество

центрированного (например, нормального) насыщенного раствора, который может долго сохраняться без изменения. Такой нормальный раствор, по уравнению (см. выше), содержит один моль или 248,34 гр. кристаллической соли $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ в литре.

Если прибавить раствор тиосульфата натрия к раствору йода, который может быть нейтральным или кислым, то исчезает соответствующее количество свободного йода и конец реакции можно очень легко узреть, прибавивши немного растворимого крахмала и титруя до исчезновения синей окраски йод-крахмала.

Этот объемный метод не ограничивается определением свободного йода, но, очевидно, может быть применен ко всем веществам, образующим из йода йод-ион или, наоборот, превращающим йод-ион в свободный йод. К числу последних принадлежит большинство окислителей, к числу первых — многие из восстановителей. Так же можно титровать свободный хлор или бром, а также хлорноватую кислоту, хлорноватистую, йодноватую и т. д., смешивая их с избытком йодистого калия и определяя с помощью тиосульфата освобождающийся йод. В виде примера разберем определение йодноватокислого калия, который с йодистым калием в кислоте растворяется по уравнению $KJO_3 + 5KI + 6HCl = 6KCl + 3I_2 + 3H_2O$ или в виде ионов $JO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$. Следовательно, на каждый моль иона йодноватой кислоты получается 6 соединительных ионов свободного йода и потребляется поэтому 6 молей тиосульфатнокислого натрия.

Восстанавливающие вещества можно определять, смешивая их с известным количеством свободного йода в избытке (растворенного в йодистом калии), и обратно, измеряя оставшееся после реакции количество йода тиосульфатнокислым натром.

Для многих реакций важно заметить, что при взаимодействии между йодом и тиосульфатнокислым натром водород-ион не потребляется и не образуется, т. е. кислотность или щелочность раствора не изменяется.

Если нагревать кристаллическую соль до 56° , то она плавится, не выделяя твердого остатка, следовательно, относится иначе, нежели сульфат или сульфит натрия. Расплавленную соль можно охладить; однако, она не застывает; но стоит только внести пылинку твердой соли, как сейчас же начинается кристаллизация. Эта расплавленная масса особенно пригодна для доказательства, что кристаллизация обуславливается только присутствием твердой соли и не представляет, как говорят, нарушения „лабильного равновесия атомов“. Именно, если в несколько большее количество расплавленной соли, после охлаждения, поместить стеклянную палочку, на конц которой имется плотно приставший налет соли (нужно тщательно удалить все рыхло сидящие пылинки), то кристаллизация идет только от палочки и через несколько мгновений можно вынуть из жидкости стеклянную палочку с друзой сидящих на ней кристаллов, но при этом, однако, жидкость не продолжает кристаллизоваться.

Углекислый натр. Нормальный углекислый натр, Na_2CO_3 , представляет собой бледно цвета соль, легко растворимую в воде с ще-

лочной реакціей; въ безводномъ состояніи она легко плавится и съ водою даетъ различные гидраты.

Кромѣ безводной соли, съ достовѣрностью извѣстно по меньшей мѣрѣ четыре гидрата. При кипяченіи насыщеннаго горячаго раствора выдѣляется соль, имѣющая формулу $Na_2CO_3 + H_2O$. Если растворъ оставить охлаждаться на воздухѣ, то получается обыкновенная кристаллическая соль съ $10H_2O$. При охлажденіи горячаго насыщеннаго раствора въ отсутствіи пыли могутъ образоваться двѣ различныя соли, которыя обѣ содержатъ $7H_2O$, но имѣютъ неодинаковую кристаллическую форму, а также неодинаковую растворимость. Какая изъ двухъ получается, это, въ сущности, зависитъ отъ концентрации раствора.

Кромѣ этихъ солей, описываютъ еще другіе гидраты съ 3, 5 и 15 водою.

Каждый изъ этихъ гидратовъ имѣетъ свою собственную растворимость, и различныя линіи растворимости пересекаются другъ съ другомъ такимъ же порядкомъ, какъ это было описано при глауберовой соли. Самыми устойчивыми оказываются формы съ $10H_2O$ и $1H_2O$; взаимное отношеніе обѣихъ, въ сущности, такое же, какъ у глауберовой соли и безводнаго сѣрниоокислаго натра. Сходство между обѣими оказывается даже въ томъ, что растворимость устойчивой при болѣе высокой температурѣ уменьшается съ повышеніемъ температуры. Точка превращенія соли съ $10H_2O$ въ соль съ $1H_2O$ и насыщенный растворъ лежитъ при 34° ; здѣсь, слѣдовательно, углекислый натръ имѣетъ максимумъ растворимости въ водѣ.

Кислая соль или *двууглекислый натръ*, $NaHCO_3$, кристаллизуется безъ воды и мало растворимъ, нежели нормальный карбонатъ, такъ какъ 100 частей воды растворяютъ только 9 частей соли при 12° и 10 частей при 22° ; эта соль при нагреваніи и при кипяченіи подымаго раствора легко терять угольную кислоту (ср. соотвѣствующую калийную соль; стр. 439).

Кромѣ этихъ двухъ солей, извѣстны еще двойныя соли изъ двухъ названныхъ, отчасти встрѣчающіяся въ естественныхъ условіяхъ (троитъ и урао); составъ ихъ выражается формулой $HNa_2C_2O_6 + 2H_2O$. Прежде онѣ имѣли значеніе для техники, какъ природная соль, однако, нахожденіе ихъ въ сравненіи съ потребленіемъ весьма скудно.

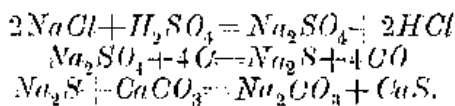
Нормальный карбонатъ натрія является подъ именемъ соды одной изъ наиболѣе давно извѣстныхъ солей. Въ прежнее время она добывалась изъ золи богатыхъ натромъ морскихъ растений такимъ же путемъ, какъ и поташъ изъ сухопутныхъ растений, богатыхъ калиемъ, и находила въ сущности, то же самое примѣненіе, какъ и поташъ для приготовленія мыла и стекла. Быстро растущій спросъ на эти вещества и одновременная замѣна дровъ ископаемыми горючими матеріалами, у которыхъ зола не содержитъ щелочныхъ карбонатовъ, вызвали необходимость искать другіе источники для полученія этихъ веществъ.

Хотя въ нѣкоторыхъ мѣстахъ углекислый натръ встрѣчается отчасти въ твердомъ видѣ, какъ продуктъ выветриванія почвы, отчасти въ растворенномъ видѣ въ водѣ источниковъ и озеръ, однако, количества, доступныя такимъ путемъ, вообще не окрѣчаютъ громадному потребленію.

Поэтому съ начала девятнадцатаго столѣтія углекислѣй натрѣ готовится искусственно изъ самой распространенной соли натрія, имен-но хлористаго натра. Послѣ того, какъ очень долгое время былъ въ употребленіи способъ, данный Дебляномъ, теперь онъ вытѣсняется дру-гими химическими, а также электролитическими методами.

Способъ Дебляна довольно сложенъ. Сперва хлористый натрѣ пре-вращается сѣрной кислотой въ сѣрниокислѣй натрѣ, который вырѣиваютъ съ углемъ, чтобы позстановить въ сѣрнистый натрѣ, и, наконецъ, послѣд-ній накаливаніемъ съ углекислымъ кальціемъ перерабатываютъ въ сѣр-нистый кальцій и углекислѣй натрѣ. Эти двѣ соли разделяють выще-лачиваніемъ водой, въ которой сѣрнистый кальцій очень трудно ра-створить.

Въ видѣ формулъ мы имѣемъ слѣдующія реакціи:



Вторая и третья реакціи производятся въ одной операціи, причемъ сѣрниокислѣй натрѣ смѣшивается съ углемъ (каменный уголь) и угле-кислымъ кальціемъ (известнякъ) и смѣсь нагревается.

Такъ какъ при этомъ способѣ расходуются очень большія количе-ства сѣрной кислоты и получаютъ соответствующія количества соля-ной, то содовый заводъ, работающій по способу Дебляна, необходимо соединяется съ заводомъ сѣрной кислоты, и присоединяется еще даль-нѣйшія производства для превращенія въ другіе продукты (обыкновен-но въ хлорную известь) той соляной кислоты, которая не находитъ сбыта соответственно производству.

Поваренная соль разлагается камерной кислотой (стр. 280), чтобы избѣжать расходовъ на концентрированіе сѣрной кислоты; это разложе-ніе производится въ кирпичныхъ пламенныхъ печахъ. Выдѣляющуюся соляную кислоту сгущаютъ въ большихъ глиняныхъ горницахъ. Полу-ченный сухой сульфатъ измельчается и перемѣшивается съ углемъ и известнякомъ. Реакція между этими веществами совершается при слабо красномъ каленіи и производится также въ пламенныхъ печахъ. Такъ какъ для равномерности и полноты реакціи массу нужно перемѣшивать, то изобрѣтены механическія приспособленія, которыя выполняютъ это перемѣшиваніе силой машинъ, чтобы сберечь дорогую человѣческую работу.

Выщелачиваніе сплавленной массы (сырая сода) происходитъ при температурѣ 30° до 40° (при которой сода наиболѣе растворима) по принципу противотока (стр. 437). При нагреваніи насыщеннаго ра-створа выдѣляется труднѣ растворимая при высокой температурѣ соль съ H_2O , которая прокаливаніемъ переводится въ безводную соль. Такъ получается *кальцинированная сода*, обыкновенно употребляемая въ крупной промышленности. Растворя въ теплой водѣ и кристаллизуя на холоду, получаютъ кристаллическую соду, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, которая пользуется малымъ спросомъ, такъ какъ расходуетъ очень быстро.

Полученная такимъ образомъ сода довольно грязна. Отъ способа приготовления она содержитъ изменяющіеся количества сѣрнокислаго натра, сѣрнистаго натра и поваренной соли. Большая часть сѣрнистаго натра, который происходитъ вслѣдствіе неполнаго обжига, отчасти также отъ обратной реакціи съ сѣрнистымъ кальціемъ при выпечиваніи, остается, разумеется, въ маточномъ растворѣ, который снова поступаетъ въ производство.

* Если внести угля больше, чѣмъ соответствуетъ вышеприведенному уравненію, то она дѣйствуетъ вмѣстѣ съ водянымъ паромъ на углекислый натръ и образуется жидкій натръ съ окисью углерода: $Na_2CO_3 + C + H_2O = 2NaOH + 2CO$. Такимъ путемъ можно непосредственно добывать жидкій натръ, но получаемый продуктъ весьма нечистъ.

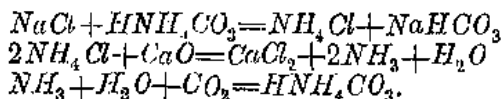
* Особенное затрудненіе при этомъ способѣ представляютъ содовые остатки, состоящіе, въ сущности, изъ сѣрнистаго кальція. Съ теченіемъ времени были выработаны весьма разнообразныя пути для обратнаго полученія въ той или иной формѣ сѣры изъ остатковъ, и въ настоящее время это съ успѣхомъ практикуется тѣмъ, гдѣ еще пользуются способомъ Либлана. Но такъ какъ исчезновеніе этого способа составляетъ только вопросъ времени, то здѣсь нѣтъ нужды касаться методовъ „регенерации сѣры“.

Новый методъ, почти совсѣмъ уже вытѣснившій на континентѣ старый способъ, основывается на слѣдующихъ реакціяхъ. Растворъ поваренной соли обрабатывается амміакомъ и насыщается углекислымъ газомъ. Тогда образуется двууглекислый натръ, выделяющійся въ твердомъ видѣ, и хлористый аммоній, остающійся въ растворѣ. Последний разлагается известію на хлористый кальцій и амміакъ, и полученный амміакъ снова идетъ въ производство.

Слѣдовательно, химическій процессъ сводится къ взаимодѣйствію въ концентрированномъ растворѣ іоновъ: Na^+ , NH_4^+ , Cl^- и HCO_3^- . На основаніи вышеизложенныхъ (стр. 428) принциповъ будетъ выделяться соль, имѣющая наименьшую растворимость, т.-е. въ этомъ случаѣ двууглекислый натръ. Хотя ни амміакъ, ни угольная кислота въ отдѣльности замѣтно не распадаются на іоны, но, встрѣчаясь въ растворѣ, они сейчасъ же образуютъ іоны, потому что двууглекислый аммоній, какъ и всякая нейтральная соль, въ растворѣ диссоциируетъ на іоны.

Такимъ образомъ, можно было бы достичь того же самаго результата, если взять, вмѣсто аммонія, другой катионъ, лишь бы только его двууглекислая соль легче растворялась, нежели двууглекислый натръ. Но амміакъ представляетъ то особенное преимущество, что, какъ летучее вещество, онъ легко получается обратно изъ остатковъ наматыря дѣйствіемъ извести.

Итакъ, химическія реакціи могутъ быть выражены въ слѣдующихъ формулахъ:



Слѣдовательно, кромѣ поваренной соли, расходуются окись кальція и углекислый газъ. Добываютъ ихъ изъ природнаго углекислаго каль-

ция или известняка, который при накаливании распадается на окись кальция и углекислый газъ. Далѣе двууглекислый натръ лишь въ очень маломъ количествѣ поступаетъ въ продажу, какъ таковой: наибольшая часть разлагается нагреваніемъ на нейтральный карбонатъ и углекислый газъ $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ 4).

Сода полученная такимъ путемъ (способъ Сольве), не только дешева, но и значительно чище.

Для специальныхъ цѣлей чистую соду готовятъ осажденіемъ концентрированного раствора нечистой соли углекислымъ газомъ въ видѣ двууглекислаго натра, промываютъ его холодной водой и прокаливаніемъ превращаютъ въ нормальный карбонатъ.

Углекислый натръ во многихъ случаяхъ применяется въ анализѣ. Съ одной стороны, онъ служитъ реактивомъ, съ помощью котораго въ данный растворъ можно ввести іонъ угольной кислоты CO_3^{--} ; такъ какъ многие карбонаты оказываются трудно растворимыми въ водѣ, то отъ этого прибавленія выпадаютъ соответствующіе катионы. Съ другой стороны, углекислый натръ служитъ для разложенія различныхъ солей въ краснокалильномъ жару и въ особенности для „сплавленія“ силикатовъ. Для этой цѣли смѣшиваютъ соду съ равнымъ приблизительно въ-совымъ количествомъ углекислаго калия. Такая смѣсь плавится гораздо легче, нежели каждая изъ солей въ отдѣльности. Здѣсь опять имѣется еще новый случай взаимнаго пониженія точки плавленія (стр. 451).

Фосфорнокислый натръ. Изъ трехъ натровыхъ солей ортофосфорной кислоты наиболее известна двунатровая соль Na_2HPO_4 ; когда говорятъ просто фосфорнокислый натръ, то подразумеваютъ именно эту соль. Она кристаллизуется обыкновенно въ крупныхъ, легко вывѣтривающихся кристаллахъ съ $12H_2O$; однако, подобно большинству другихъ натровыхъ солей, она кристаллизуется съ различнымъ содержаніемъ воды, смотря по температурѣ кристаллизаціи. Такъ, особенно известна еще соль съ $7H_2O$, которая получается при температурахъ выше 35° , а также образуется при вывѣтриваніи болѣе богатой водой соли.

При повышенной температурѣ соль сначала теряетъ свою кристаллизационную воду, затѣмъ выдѣляется въ формѣ воды незамѣненный кислотный водородъ и образуется натровая соль пирофосфорной кислоты: $2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$. Эта реакція представляетъ самый удобный способъ для полученія пирофосфорной соли, а изъ нея чистой пирофосфорной кислоты (стр. 353).

* Этотъ процессъ имѣетъ большой историческій интересъ. Измѣненія химическихъ реакцій, связанныхъ съ переходомъ, необходимо привели къ заключенію, что качественно кислоты подверглась существенному измѣненію отъ накаливанія, и послѣ того, какъ Кларкъ и Грэмъ

4) Не совсемъ понятно, почему не соединяютъ въ одну операцію разложеніе углекислаго кальция и хлористаго аммонія, такъ какъ нагреваніемъ такой смѣси получается углекислый аммоній, который можно было бы пропускать въ растворъ поваренной соли. Тогда углекислоты отъ разложенія двууглекислаго натра какъ разъ хватало бы опять для осажденія двууглекислаго натра изъ раствора. Вероятно, косвенный путь обуславливается какими-нибудь техническими затрудненіями.

точнымъ анализомъ изслѣдовали прѣходящіе химическіе процессы и опредѣляли, что здѣсь просто тѣрется вода, Либихъ могъ построить на основаніи этого открытія *теорію многоосновныхъ кислотъ*. Дѣло въ томъ что въ то время (1838 г.) еще не было выработано методовъ опредѣленія нормальныхъ вѣсовъ, и вѣсь кислоты ради простоты формулировался съ однимъ соединительнымъ вѣсомъ водорода, способнаго къ замѣщенію. Либихъ показалъ, что фактическія отношенія можно представить гораздо стройнѣе и яснѣе, отказавшись отъ прежняго взгляда и въ необходимыхъ случаяхъ (особенно гдѣ получаются кислыя соли) формулы кислотъ изображать съ двумя или болѣе соединительными вѣсами водорода, способнаго замѣщаться. Позже выработанное понятіе о нормальномъ вѣсѣ подтвердило правильность этихъ формулъ.

Водный растворъ двунаatroваго фосфата имѣеть слабо щелочную реакцію. Причина этого была уже указана раньше (стр. 352); второй водородъ фосфорной кислоты слабо диссоціированъ и поэтому въ растворахъ соответствующихъ солей отчасти прѣходитъ гидролизъ.

Въ лабораторіи растворъ двунаatroваго фосфата служитъ для того, чтобы вводить въ реакцію іонъ фосфорной кислоты. Въслѣдствіе диссоціаціи фосфорной кислоты, растворъ соли содержитъ, главнымъ образомъ іонъ $HPO_4^{''}$. Когда хотятъ заставить дѣйствовать іонъ $PO_4^{'''}$, что требуется для большинства реакціи осажденія, тогда нужно прибавить еще основаніе, гидроксиль котораго съ водородомъ іона $HPO_4^{''}$ образуетъ воду и тѣмъ самымъ можетъ превратить его въ іонъ $PO_4^{'''}$. Хотя въ самомъ растворѣ это превращеніе наступаетъ лишь въ слабой степени, но, вслѣдствіе выдѣленія твердой соли, іонъ $PO_4^{'''}$ непрерывно уносится изъ раствора, такъ что онъ вновь долженъ образовываться, чтобы въ растворѣ установилось химическое равновѣсіе, и желаемая цѣль достигается. Обыкновенно въ качествѣ основанія прибавляютъ амміакъ, такъ какъ здѣсь избытокъ его не вредитъ, какъ это иногда бываетъ при избыткѣ натра или кали.

При выпариваніи раствора обыкновеннаго фосфорнокислаго натра, въ которому прибавлено требуемое по уравненію $Na_2HPO_4 + NaOH = Na_2PO_4 + H_2O$ количество натра, получается трехнатровый фосфатъ (въ видѣ октаэдровъ, кристаллизующихся съ водой), который растворяется въ водѣ съ сильно щелочной реакціей. Прибавляя къ фосфорнокислому натру фосфорной кислоты по уравненію $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2NaH_2PO_4$ и выпаривая, получаютъ однонатровый фосфатъ, который кристаллизуется въ двухъ различныхъ формахъ, причемъ обѣ содержатъ $1H_2O$. При нагреваніи эта соль переходитъ въ натровую соль метафосфорной кислоты: $NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O$.

Сейчасъ указанныя натровыя соли пиро- и метафосфорной кислоты представляютъ самыя извѣстныя соли этихъ аніоновъ. Между тѣмъ какъ пирофосфатъ находитъ лишь незначительное примѣненіе (въ медицинѣ), метафосфорная соль служитъ очень употребительнымъ реактивомъ въ качественномъ анализѣ. При прокаливаніи NaH_2PO_4 получается $NaPO_3$ въ видѣ стекловидной массы, не кристаллизующейся ни при раствореніи, ни при выпариваніи; при красномъ каленіи она имѣеть свойство растворять многіе окислы металловъ съ характерной окраской. На

практикѣ расплавляютъ небольшое количество соли на ватлиновомъ угли и затѣмъ вносятъ въ полученное стеклышко испытуемое вещество. Различные тяжелые металлы даютъ характерныя окраиванія въ „перлахъ фосфорной соли“.

Силикатъ натрія относится совершенно одинаково съ калийнымъ силикатомъ и применяется подъ названіемъ натровато растворимаго стекла (стр. 446). Вместе съ другими силикатами онъ встрѣчается какъ въ природѣ (например, альбитъ), такъ и въ формѣ искусственнаго продукта; обыкновенное стекло представляеть смѣсь, главнымъ образомъ, силикатомъ натрія и кальция.

Борнокислый натръ. Изъ всѣхъ солей борной кислоты натровое соединеніе наиболее извѣстно и больше всего находитъ примѣненіе. Она называется *бурой* и имѣеть составъ $Na_2B_4O_7$, слѣдовательно, это натровая соль тетраборной кислоты $H_2B_4O_7$, которую можно представить образовавшейся изъ четырехъ соединительныхъ иѣсовъ ортоборной кислоты съ потерей $5H_2O$: $4H_3BO_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$.

Бура—соль, не очень легко растворимая въ водѣ и кристаллизующаяся при низкой температурѣ съ $10H_2O$, выше 56° съ $5H_2O$. Отличаютъ первую форму съ $10H_2O$ подъ названіемъ *призматической буры* отъ другой съ $5H_2O$, *октаэдрической буры*. Отношеніе обѣихъ солей сходно съ отношеніемъ глауберовой соли и безводнымъ сульфатомъ натрія (стр. 465); только октаэдрическая бура очень легко получается и въ своей неустойчивой области ниже 56° , когда иѣтъ зародышевой призматической формы.

При нагреваніи бура теряеть воду и даетъ сначала вспучивающуюся, губчатую массу, а при дальнѣйшемъ повышеніи температуры—бесцвѣтное стекло, при охлажденіи застывающее въ аморфную массу.

Это стекло буры, подобно метафосфорному натру, обладаетъ свойствомъ растворять окислы металловъ съ соответствующимъ окраиваніемъ, а потому одинаково применяется въ качественномъ анализѣ. Между тѣмъ точка плавленія буры лежитъ значительно выше и цвѣтъ также отчасти ниже, такъ что слѣдуетъ различать реакціи съ бурой и фосфорной солью. Эта растворяющая способность по отношенію къ металлическимъ окисламъ обуславливаетъ ея примѣненіе и при *пайкѣ*. Паяніе состоитъ въ томъ, что два куска металла соединяють вмѣстѣ, прикладывая ихъ другъ къ другу и заполняя остающіеся поры какимъ-нибудь легкоплавкимъ металломъ въ жидкомъ видѣ. Для того, чтобы такое соединеніе было прочно, жидкій металлъ долженъ хорошо смачиваться съ соединяемыми поверхностями; но это затрудняется слоемъ окисловъ, которыми покрывается большинство металловъ при накаливаніи. Расплавленная бура, съ одной стороны, закрываетъ металлъ и затрудняетъ доступъ кислорода воздуха, съ другой—растворяеть имѣющійся слой окисла и облегчаетъ такимъ образомъ смачиваніе жидкимъ металломъ, т.-е. „припоемъ“. Бура употребляется при пайкѣ трудноплавкимъ припоемъ или „мѣднымъ припоемъ“ (смѣсь мѣди, цинка и серебра); для легкоплавкаго припоя, „третьякъ“ (олово и свинецъ); пользуются сходно дѣйствующими веществами, именно хлористымъ цинкомъ, нашатыремъ, калифолью и стеариновой кислотой.

Уксуснокислый натръ. Уксуснокислый натръ, $NaC_2O_2H_2 + 3H_2O$, легко растворится въ водѣ, при 58^0 — плавится въ своей кристаллизационной водѣ; послѣ прибавленія незначительнаго дальнѣйшаго количества воды смесь можетъ быть охлаждена, но кристаллизуется. Съ этой жидкостью, которая при отсутствіи „зародыщей“ можетъ сохраняться годами въ жидкомъ видѣ, можно очень удобно производить опыты съ переохлажденіемъ (стр. 115), такъ какъ въ воздухѣ обыкновенно не оказывается зародыщей плазменной соли, а потому видимо самопроизвольная кристаллизація наступаетъ не легко.

Въ лабораторіи уксуснокислый натръ применяется часто. Въ аналитической химіи онъ служитъ, главнымъ образомъ, для полученія растворовъ, которые при своей кислой реакціи содержатъ немного водороднаго іона. Такъ, какъ различные осадки, приготовляемые для аналитическихкихъ цѣлей, растворяются сильно кислыми жидкостями, а по отношенію къ слабо кислымъ оказываются въ достаточной степени трудно растворимыми, то этотъ искусственный приемъ имѣетъ важное значеніе.

Указанной цѣли достигаютъ, прибавляя уксуснокислаго натра къ раствору, содержащему подородъ-іонъ, напримеръ, соляную кислоту (кислота можетъ появиться также въ результатѣ предполагаемой реакціи). Внесенный такимъ образомъ въ растворъ аніонъ уксусной кислоты соединяется съ большей частью водороднаго іона въ недиссоциирующую уксусную кислоту, такъ какъ уксусная кислота — довольно слабая кислота, и въ результатѣ остается незначительное количество водороднаго іона. Если, въ силу реакціи, образуется новый водородъ-іонъ, то онъ испытываетъ то же самое превращеніе, если только еще имѣются аніоны уксусной кислоты. Поэтому нужно прибавлять достаточный избытокъ уксуснокислаго натра.

Соединительный вѣсъ натрія былъ опредѣленъ въ приложеніи къ серебру и хлору (стр. 218), причемъ опредѣлялось, сколько требуется серебра для превращенія опредѣленнаго количества хлористаго натра въ хлористое серебро или сколько можно получить хлористаго серебра изъ даннаго количества хлористаго натра. Такимъ путемъ получено: $Na = 23,06$.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

Рубидій, цезій, литій и аммоній.

Общая свѣдѣнія. Къ двумъ щелочнымъ металламъ, калию и натрію, которые наиболее обильно встрѣчаются въ природѣ, относятся три другихъ болѣе рѣдкихъ элемента. Одинъ изъ нихъ, литій, имѣетъ наименьшій соединительный вѣсъ, именно 7,03. Два другихъ, рубидій и цезій, 85,4 и 132,9. Рубидій и цезій по своимъ химическимъ отношеніямъ вполне подходятъ къ калию, тогда какъ литій стоитъ въ группѣ отдѣльно и скорѣе аналогиченъ съ элементами слѣдующей группы, именно группы щелочноземельныхъ металловъ.

* Принимая во внимание это последнее обстоятельство, можно спросить: почему бы не отнести линіи къ этой другой группѣ? Полный отвѣтъ можно дать только послѣ того, какъ будутъ изложены всѣ гипотезы для общей систематики элементовъ. Здѣсь же можно привести, въ качествѣ рѣшительнаго довода, то обстоятельство, что линіи образуетъ однозначный іонъ, какъ и щелочные металлы, тогда какъ іоны щелочноземельныхъ металловъ всѣ оказываются двужначными. Въ связи съ этимъ находится удѣльная теплоемкость и другія отношенія, которыя всѣ говорятъ за то, что линіи слѣдуетъ помѣстить въ группу щелочныхъ металловъ. Мы увидимъ, что подобнаго рода отклоненія, какія встрѣчаются здѣсь у литія, опять-таки наблюдаются неоднократно и повторяются закономерно.

Наконецъ, къ этой группѣ отнесенъ еще *аммоній* (стр. 327), потому что онъ образуетъ однозначный іонъ NH_4^+ , сходный въ очень многихъ отношеніяхъ съ калиемъ-іономъ.

Рубидій и цезій. Послѣ того, какъ Бунзенъ и Кирхгофъ (1860) установили основы спектральнаго анализа, первый изъ нихъ пришелъ къ мысли приложить новый методъ къ различнымъ веществамъ, найденныхъ въ маточномъ растворѣ Дюрингеймскихъ соляныхъ источниковъ, и, дѣйствительно, открывъ новыя спектральныя линіи, которыя не принадлежали ни одному изъ извѣстныхъ до тѣхъ поръ элементовъ. Образцовой работой ¹⁾ ему удалось выдѣлить соответствующія вещества и опредѣлить два новыхъ щелочныхъ металла, очень похожихъ на калий. По цвѣту наиболѣе рѣзкихъ спектральныхъ линій Бунзенъ назвалъ ихъ рубидіемъ (красный) и цезіемъ (синій).

Впоследствии оба элемента наблюдали неоднократно, однако, всегда лишь въ значительно меньшемъ количествѣ. Обильнѣе всего рубидій находится въ маточныхъ растворахъ, отъ выработки стассфуртскихъ калийныхъ солей; отсюда рубидій извлекается въ видѣ трудно растворимой двойной соли съ сѣрнокислымъ алюминіемъ (квасцы). Соединенія цезія до сихъ поръ представляютъ большую рѣдкость.

Химія этихъ двухъ элементовъ, поскольку они изслѣдованы, почти совершенно одинакова съ соединеніями калия. Аналогичныя соли вообще изоморфны и сходны по растворимости. Въ особенности металлы образуютъ трудно растворимыя соли съ кислотами хлороплатиноводородной, кремнефтористоводородной и борофтористоводородной; кислыя виннокислыя соли оказываются также трудно растворимыми. Поэтому нѣтъ сколько-нибудь точныхъ методовъ раздѣленія этихъ элементовъ, и на основаніи мало отличающейся растворимости можно рассчитывать на неполное раздѣленіе, которое только при многократномъ повтореніи приблизительно приводитъ къ цѣли.

Такъ, Бунзенъ изъ предварительно обогащенной смѣси трехъ хлористыхъ солей, прибавляя хлороплатиноводородную кислоту, выдѣлилъ въ небольшомъ количествѣ осадокъ, состоявшій изъ труднѣе растворимыхъ солей двухъ новыхъ элементовъ съ примѣсью легче растворимаго

¹⁾ Изъ 240 килогр. маточнаго раствора, соответственно изъ 44200 килогр. рассола, Бунзенъ добылъ 9 гр. хлористаго рубидія и 7 гр. хлористаго цезія.

хлороплатината калия. Кипяти этот осадокъ съ малыми количествами воды и приливая часть, переходившую въ растворъ, въ первоначальной жидкости, онъ получалъ все труднѣе растворимую хлороплатиновую соль, въ концѣ-концовъ, почти освобожденную отъ калия. Раздѣленіе рубидія и цезія производилось обработкой карбонатовъ или гидратовъ окисей виннымъ спиртомъ.

Металлическій рубидій, который можетъ быть полученъ перегонкой гидрата окиси съ магніемъ, имѣетъ плотность 1,5, плавится при 38° и при обыкновенной температурѣ очень мягокъ. Онъ очень легко превращается въ паръ и самъ собою воспламеняется во влажномъ воздухѣ, равно какъ и въ сухомъ кислородѣ. Растворяясь въ ртути, онъ даетъ амальгаму, похожую на калийную амальгаму.

Въ кислородѣ рубидій сгораетъ въ темнаго цвѣта двуокисъ, RbO_2 , которая растворяется въ водѣ, давая гидратъ окиси, перекись водорода и кислородъ. Гидратъ окиси получаютъ изъ сульфата осажденіемъ съ помощью ѣдкаго барита.

Относительно солей рубидія нельзя сказать ничего особеннаго.

Особенностью рубидія и цезія, замѣтно не выражающейся у калия, является способность давать съ галлоидами соединенія, въ которыхъ на одинъ соединительный вѣсъ рубидія приходится три или пять соединительныхъ вѣсовъ галлоидовъ; здѣсь, слѣдовательно, металлы оказываются трех- или пятизначными. Особенно легко образуются эти соединенія въ томъ случаѣ, если въ составъ ихъ входитъ бромъ или іодъ; они видѣются въ видѣ трудно растворимыхъ, кристаллическихъ осадковъ блестящаго желтаго или бураго цвѣта, если въ растворы бромистаго или іодистаго рубидія пропускать соответствующіе свободные галлоиды. Этими соединеніями устанавливается сходство съ тяжелыми металлами, таліемъ и золотомъ, которые и по другимъ причинамъ сравнивали съ щелочными металлами. У цезія эти соединенія получаютъ гораздо легче, чѣмъ у рубидія.

Металлическій цезій плавится уже при 26° и улетучивается еще легче рубидія.

Литій. Отличіе литіевыхъ соединеній отъ другихъ щелочныхъ металовъ было доказано Арфедсономъ (1817); элементарный литій былъ полученъ только въ 1855 году Вунзеномъ и Матисеномъ при электролизѣ хлористаго литія.

Металлическій литій представляетъ самое легкое изъ всѣхъ твердыхъ веществъ; плотность его равняется 0,59, такъ что онъ плаваетъ даже въ нефти. Это — серебристо-бѣлый, нѣсколько тягучій металлъ, который плавится лишь при 180° и не испаряется еще при красномъ каленіи. При погруженіи на воздухъ онъ воспламеняется гораздо выше 200° и тогда горитъ бѣлымъ, очень яркимъ свѣтомъ, подобно магнію; литій разлагаетъ воду съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ гидрата окиси литія, хотя далеко не такъ энергично, какъ другіе щелочные металлы.

Литій образуетъ, аналогично другимъ щелочнымъ металламъ, однозначный безцвѣтный іонъ Li^+ , который можетъ соединяться со всѣми аніонами, давая соли. Отъ іоновъ другихъ щелочныхъ металловъ литій-

ионъ отличается способностью давать различные трудно растворимыя соли, которыя сейчасъ будутъ указаны. Кроме однозначнаго иона, литій не можетъ давать другихъ ионовъ.

Гидратъ окиси литія просто всего добывается разложениемъ сульфата литія жидкимъ баритомъ. При сильномъ выпариваніи изъ раствора выделяется гидратъ окиси $LiOH$ въ видѣ безцвѣтной массы, которая растворяется въ водѣ легко, но не такъ много, какъ кали или натръ, а также не расплывается на воздухѣ. Между тѣмъ растворъ, въ сущности, имѣетъ тѣ же самыя свойства, какъ и растворъ кали или натра, потому что гидратъ окиси литія распадается на ионы Li^+ и OH^- почти въ такой же степени, какъ и другіи щелочи.

Соединенія литія съ хлоромъ, бромомъ и йодомъ чрезвычайно легко растворимы и расплываются на воздухѣ, потому что ихъ насыщенныя растворы имѣютъ меньшую упругость пара, нежели среднее давление водяного пара въ воздухѣ. Они растворяются въ алкогольѣ и въ смѣси алкоголя и эфиръ. Такъ какъ хлористыя соли другихъ щелочныхъ металловъ почти нерастворимы въ послѣдней смѣси, то этимъ отношеніемъ пользуются для выдѣленія литія.

Фтористый литій, напротивъ, соль, весьма трудно растворимая въ водѣ.

Азотнокислый и строннокислый литій легко растворяются въ водѣ.

Углекислый литій, Li_2CO_3 , въ водѣ трудно растворяется; 100 частей воды поглощаютъ лишь около одной части соли; напротивъ, **двууглекислый литій** гораздо легче растворяется, такъ что въ 100 частяхъ воды можно растворить болѣе 5 частей нормальнаго карбоната, если въ растворъ пропускать углекислоту. При нагреваніи этого раствора обратно выпадаетъ трудно растворимый нормальный карбонатъ, причемъ выделяется углекислый газъ. Этимъ отношеніемъ очень хорошо можно пользоваться для полученія литіевыхъ соединений въ чистомъ видѣ; оно находится въ рѣзкомъ противорѣчій съ отношеніемъ другихъ щелочныхъ металловъ, у которыхъ нормальные карбонаты гораздо легче растворяются, тѣмъ бикарбонаты, тогда какъ то же самое отношеніе, какъ и у литія, повторяется у щелочноземельныхъ металловъ.

Нормальный фосфорнокислый литій, Li_3PO_4 , выпадаетъ изъ растворовъ, содержащихъ ионъ литія, отъ прибавленія фосфорнонатровой соли и амміака (стр. 474), въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка; этотъ осадокъ очень мало растворимъ въ водѣ (1 часть въ 2500 частяхъ воды) и становится еще менѣе растворимымъ въ присутствіи иона фосфорной кислоты. Реакціей пользуются для открытія и выдѣленія литія.

Другое, очень удобное средство для открытія литія, представляетъ карминовокрасное окрашиваніе, которое онъ сообщаетъ пламени Бунзеновской горѣлки. Въ спектроскопѣ оно выражается одной красной и одной желтой линіями; послѣдняя лежитъ около натровой линіи ближе къ красному концу спектра.

Этой весьма чувствительной реакціей можно доказать, что литій—очень распространенный элементъ, хотя въ значительномъ количествѣ нигдѣ не всрѣчается. Такъ, табачный пепелъ большей частью содер-

жигъ литій; если пенель смочить соляной кислотой и внести въ пламя Бунзенской горѣлки, то легко наблюдать красную линію литія.

Металлическій литій очень легко соединяется съ азотомъ въ азотистый литій NLi_3 , который съ водою переходитъ въ гидратъ окиси литія и амміакъ. Съ водородомъ онъ даетъ водородистый литій LiH .

Аммоній. При разсмотрѣніи амміака (стр. 327) было уже указано, что это вещество, соединясь съ водою, даетъ гидратъ окиси, въ которыхъ отношеніяхъ сходный съ гидратами щелочныхъ металловъ. Гидратъ окиси имѣетъ составъ NH_4OH , и его іоны—гидроксилъ и сложный катионъ NH_4^+ , который мы называемъ аммоніемъ-іономъ для того, чтобы выѣсть съ происхожденіемъ отъ амміака отъѣтить его сходство съ калиемъ и натріемъ.

Дѣйствительно, можно обнаружить аммоній-іонъ въ цѣломъ рядѣ солей, содержащихъ на ряду съ этимъ катиономъ самые разнообразныя аніоны. Соли не только имѣютъ аналогичный составъ, такъ какъ аммоній замѣщаетъ собой калий, но и въ обоихъ рядахъ почти сплошь изоморфны и обнаруживаютъ близкія отношенія въ растворимости, такъ что здѣсь оказываются тѣми же сходства какъ, скажемъ, между хлоромъ и бромомъ или между калиемъ и рубидіемъ.

Поэтому является вопросъ, не извѣстенъ ли, кромѣ аммонійнаго іона, а также аммоній (не-іонъ) который соответствовалъ бы металлическому калию? На этотъ вопросъ можно отвѣтить утвердительно только отчасти. При попыткахъ приготовить металлическій аммоній, скажемъ, дѣйствіемъ металлическаго калия на аммонійныя соли, не получается соединенія NH_4 , но продукты его разложенія NH_3 и H_2 . То же самое происходитъ при опытахъ съ разложеніемъ твердой или растворенной соли съ помощью электрическаго тока; только въ одномъ особенномъ случаѣ удается уловить аммоній, но крайней мѣрѣ, временно, именно, если употреблять въ качествѣ катода металлическую ртуть. Тогда ртуть пріобрѣтаетъ свойства, сходныя съ свойствами амальгамы калия или натрія, и въ настоящее время не подлежитъ сомнѣнію, что дѣйствительно существуетъ амальгама аммонія. Во всякомъ случаѣ содержаніе аммонія всегда лишь очень незначительно, потому что и въ формѣ амальгамы аммоній испытываетъ безпрерывное разложеніе на амміакъ и водородъ и ея существованіе всегда лишь кратковременное.

* Вслѣдствіе разложенія, въ массѣ ртути образуется газъ, и она принимаетъ своеобразный губчатый характеръ. Такая амальгама аммонія получается очень легко, если большую каплю ртути облить крѣпкимъ растворомъ какой-нибудь аммонійной соли и черезъ платиновую проволоку, опущенную въ растворъ, пропускать электрическій токъ въ ртуть, такъ, чтобы она дѣйствовала, какъ катодъ. Аккумуляторъ даетъ достаточный для этого токъ. Сейчасъ же замѣчается, что ртуть вспучивается и превращается въ сѣрую полутвердую массу; такая своеобразная консистенція обуславливается тѣмъ, что амальгама аммонія представляетъ собой пѣну изъ очень мелкихъ пузырьковъ.

* Тотъ же самый продуктъ получается еще проще, если облить немного надровой амальгамы концентрированнымъ растворомъ аммонійной соли. Тогда металлическій натрій переходитъ въ натрій-іонъ, а аммо-

ній-іонъ въ „металлическій“ аммоній, и затѣмъ въ продукты его разложения.

На основаніи растворимости аммонія въ ртути выходитъ, что онъ до известной степени имѣетъ металлическій характеръ, потому что, кромѣ металловъ, нѣтъ ни одного вещества, которое замѣтно растворялось бы въ ртути. Относительно другихъ свойствъ аммонія известно только то, что въ электрическомъ отношеніи онъ ведетъ себя подобно положительнымъ металламъ, такъ какъ его положеніе въ „ряду напряженія“ (см. ниже) ближе всего оказывается къ щелочнымъ металламъ.

Аммоній-іонъ, NH_4^+ , какъ указано, очень походитъ на калий-іонъ: подобно ему, онъ безвѣстенъ и съ реактивами, осаждающими калий-іонъ, винной кислотой и хлороплатиноводородной кислотой, также даетъ трудно растворимыя соли. Благодаря легкому переходу гидрата окиси аммонія въ амміакъ, который улетучивается, его можно отличать отъ калия-іона.

Гидратъ окиси аммонія, NH_4OH , извѣстенъ только въ растворѣ, такъ какъ, при попыткѣ выдѣлить испареніемъ воды, онъ разлагается на амміакъ и воду. Водный растворъ амміака, несомнѣнно, заключаетъ въ себѣ часть раствореннаго газа въ видѣ гидрата окиси аммонія, часть котораго опять-таки распадается на іоны NH_4^+ и OH^- . Измѣреніемъ электропроводности можно также опредѣлять, какая часть всего амміака переходитъ въ іоны. Но каково отношеніе между *недиссоциированнымъ* гидратомъ аммонія (NH_4OH) въ растворѣ и его ангидридомъ, амміакомъ (NH_3), этого опредѣлить еще не удалось. Что очень значительная часть аммонія не связана, это доказываетъ запахъ раствора, такъ какъ въ газообразномъ видѣ существуетъ только амміакъ, но не гидратъ аммонія; какъ велика эта часть, неизвѣстно.

Электролитическая диссоціація воднаго раствора аммонія гораздо меньше, нежели диссоціація эквивалентнаго раствора кали или натра, а потому и сила аммонія, какъ основанія, значительно меньше, чѣмъ сила гидратовъ щелочныхъ металловъ. Въ растворѣ, содержащемъ одинъ моль въ десяти литрахъ, концентрація гидроксиль-іона составляетъ 0,016 концентраціи раствора ѣдкаго кали, а при 100%— лишь 0,042. Вѣдствие этого, растворъ аммонія имѣетъ болѣе слабую щелочную реакцію, нежели растворъ кали, и употребляется въ тѣхъ случаяхъ, когда нужна такая слабая щелочь. Концентрація гидроксильнаго іона въ формѣ какой-нибудь аммонійной соли. Такъ какъ при данной совокупной концентраціи аммонія произведеніе изъ концентраціи аммонія-іона и гидроксильнаго іона должно имѣть опредѣленное значеніе, то второй факторъ уменьшается по мѣрѣ увеличенія перваго. Здѣсь отношенія точно такія же, какъ они были изложены для водорода-іона уксусной кислоты (стр. 476).

Въ связи съ малой диссоціаціей находится тотъ фактъ, что водный растворъ амміака, несмотря на содержаніе гидрата аммонія и своихъ іоновъ, вполне можетъ быть освобожденъ отъ амміака.

Это явленіе служитъ для открытія и опредѣленія аммонія въ его соляхъ. Соли нагрѣваютъ съ избыткомъ какого-нибудь сильнаго осно-

ванія; гидроксиль основанія реагируетъ съ аммоніемъ, образуя воду и амміакъ, послѣдній же при нагреваніи улетучивается. Если нужно только открыть амміакъ, то достаточно подержать надъ горячей жидкостью влажную красную лакмусовую бумажку; въ присутствіи амміака она окрашивается въ синій цвѣтъ. Для той же цѣли служитъ стеклянная палочка, смоченная крѣпкой соляной кислотой (стр. 329). Если требуется опредѣлить амміакъ количественно, то жидкость дестиллируютъ, помѣщая въ приемникъ известное количество какой-либо кислоты опредѣленной концентраціи, и по окончаніи перегонки титрованіемъ узнаютъ, сколько кислоты не было нейтрализовано амміакомъ (стр. 185).

Хлористый аммоній. Изъ солей аммонія наиболее известенъ хлористый аммоній или хлораммоній, NH_4Cl . Это — соль бѣлаго цвѣта, легко растворимая въ водѣ, кристаллизующаяся въ правильной системѣ, но обладающая особенной склонностью къ имитации формъ другихъ системъ; при 450° она улетучивается, не плавясь, въ видѣ безцвѣтныхъ паровъ. Между тѣмъ пары состоятъ не изъ хлористаго аммонія, но представляютъ смѣсь хлористаго водорода и амміака. Это вытекаетъ на основаніи ихъ плотностей, которая не даетъ нормальнаго вѣса хлористаго аммонія 53,5, но половину этой величины. Съ помощью диффузии (стр. 92 и 281) легко можно доказать, что пары дѣйствительно представляютъ смѣсь; черезъ пористую перегородку гораздо скорѣе проходитъ болѣе легкій амміакъ, нежели болѣе тяжелый хлористый водородъ, и, вслѣдствіе этого, часть, переходящая черезъ перегородку, имѣетъ основную реакцію, тогда какъ оставшаяся внутри показываетъ кислую реакцію.

* Указанное расщепленіе наступаетъ только въ томъ случаѣ, если хлористый аммоній содержитъ слѣды воды. Если соль очень тщательно высушить, то она распадается настолько медленно, что ея плотность удастся опредѣлить въ неразложившемся состояніи. Что здѣсь дѣло идетъ о каталитическомъ ускореніи подъ влияніемъ водяного пара, это слѣдуетъ изъ того, что и обратная реакція, т. е. соединеніе хлористаго водорода съ амміакомъ въ хлористый аммоній, быстро происходитъ въ присутствіи водяного пара. Если очень тщательно высушить оба газа, то ихъ можно сгущивать, не получая дыма хлористаго аммонія. Здѣсь мы имѣемъ прекрасный примѣръ общаго правила, по которому катализаторъ, ускоряющій известную реакцію, долженъ ускорять также и противоположную реакцію.

Водный растворъ хлористаго аммонія показываетъ слабо кислую реакцію, которая зависитъ отъ начинающагося гидролиза соли. Такъ какъ незначительное количество аммоніа-іона съ гидроксидомъ изъ воды превращается въ амміакъ и воду, то въ остаткѣ получается соответствующее количество водороднаго іона и это обуславливаетъ кислую реакцію. У хлористаго аммонія, какъ соли сильной хлористоводородной кислоты, гидролизъ выраженъ слабо, но, понятно, онъ становится тѣмъ сильнѣе, чѣмъ слабѣе кислота въ аммонійной соли. Если растворъ нагрѣть до кипѣнія, то часть образовавшагося амміака перегоняется, и кислая реакція усиливается.

Хлористый аммоній служитъ для разнообразныхъ цѣлей какъ въ лабораторіи, такъ и въ техникѣ. Его примѣненіе при пайки основывается на отщепленіи хлористаго водорода при нагреваніи, вслѣдствіе чего удаляются налеты окисловъ паяемыхъ металловъ. На отщепленіи соляной кислоты основывается также дѣятельнѣйшій примѣненія хлористаго аммонія для полученія такихъ хлористыхъ соединений, которыя легко разлагаются водою съ потерей хлористаго водорода, и въ качествѣ „возбуждательной соли“ въ элементѣ Локманше.

Бромистый и іодистый аммоній находятъ примѣненіе въ фотографіи. Первый—бѣлая соль, похожая на хлористый аммоній; послѣдній въ чистомъ видѣ также бѣлаго цвѣта, однако, трудно получается бѣлоцвѣтнымъ, потому что очень быстро бурбуетъ. Это основывается на томъ, что онъ слегка расщепляется гидролитически при увлажненіи на воздухѣ, т. е. отчасти образуетъ растворъ. Но отщепленный іодистый водородъ сейчасъ же окисляется кислородомъ воздуха (стр. 230); получается свободный іодъ, и тотъ же самый рядъ реакцій начинается снова. При устраниеніи воздуха или воды соль приобретаетъ прочность.

Азотнокислый аммоній. Эта соль упоминалась уже раньше (стр. 331), потому что, вслѣдствіе разложенія на закись азота и воду при нагреваніи, она служитъ для приготовленія названнаго газа. Она получается нейтрализаціей азотной кислоты амміакомъ или углекислымъ аммоніемъ и послѣдующимъ выпариваніемъ. Брошенный на раскаленный уголь, нитратъ разлагается съ воспламененіемъ; самъ по себѣ или въ смѣси съ углемъ онъ можетъ взрывать и поэтому служитъ для приготовленія взрывчатыхъ смѣсей, которыя трудно воспламеняются, а потому безопасны на практикѣ. Такъ какъ вещество сполна превращается въ газы и пары, то и взрывчатое дѣйствіе его выгодно, тѣмъ болѣе, что полученная закись азота при своемъ разложеніи отдѣляетъ значительное количество тепла (стр. 322).

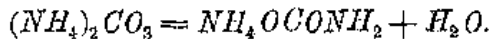
Азотистокислый аммоній, NH_4NO_2 , представляетъ интересъ благодаря своему легкому распаду на воду и азотъ (стр. 333); самъ по себѣ онъ извѣстенъ, какъ расплывающаяся, непрозрачная кристаллическая масса.

Сѣрниокислый аммоній, $(NH_4)_2SO_4$,—соль, изоморфная съ сѣрниокислымъ калиемъ, только гораздо легче ея растворяется въ водѣ. Подобно сѣрниокислому калию, она образуетъ различныя двойныя соли, въ особенности съ двузначными сульфатами ряда магнія и трехзначными сульфатами группы алюминія. Растворъ гидролитически расщепляется нѣсколько сильнѣе, чѣмъ у хлористаго аммонія. Твердая соль при нагреваніи теряетъ амміакъ и переходитъ въ кислый сульфатъ аммонія NH_4HSO_4 ,—реакція, свойственная нормальнымъ аммонійнымъ солямъ всѣхъ многоосновныхъ кислотъ.

Фосфатъ аммонія. Изъ трехъ возможныхъ амміачныхъ фосфатовъ извѣстны только два первыхъ, одно- и двухаммонійный фосфатъ, потому что нормальный фосфатъ такъ легко распадается на амміакъ и двухаммонійный фосфатъ, что не можетъ сохраняться. Эти соли не имѣютъ особеннаго значенія.

Воды извлекает двойной фосфатъ аммонія и натрія, $NaNH_4HPO_4 + H_2O$, „фосфорная соль“ или *Sal microcosmicum*. Такъ какъ при накалываніи онъ превращается въ метафосфорнокислый натръ, то случитъ, вмѣстѣ послѣдней (стр. 474), при опытахъ съ паяльной трубкой. Разложеніе происходитъ по уравненію $NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3$. Такъ какъ это разложеніе протекаетъ съ сильными возмущающимъ, то удобнѣе, (обыкновенно готовить „перлы фосфорной соли“ на платиновомъ ушкѣ непосредственно передъ самымъ опытомъ), прямо употребить метафосфорнокислый натръ. Названіе *Sal microcosmicum* происходитъ отъ того, что это соединеніе образуется при испареніи человеческой мочи (сгущенной). Алхимики смотрѣли на это жидкое испареніе негодныхъ составныхъ частей организма, какъ на экстрактъ человеческого микрокосма.

Углекислый аммоній. Нормальный углекислый аммоній весьма непроченъ, потому что крайне легко претерпѣваетъ общее разложеніе аммонійныхъ солей многоосновныхъ кислотъ. Напротивъ, кислая соль, NH_4HCO_3 , являетъ постоянна и почти совсемъ не имѣетъ запаха амміака. Она кристаллизуется изъ растворовъ амміака, насыщенныхъ углекислотой. Обѣ соли соединяются другъ съ другомъ, давая двойную соль, $(NH_4)_2CO_3 + 2NH_4HCO_3$, которая образуетъ главную составную часть продажнаго углекислаго аммонія; кромѣ того, онъ содержитъ обыкновенно еще аммонійную соль карбаминовой кислоты (стр. 381), которая получается изъ нормальнаго углекислаго аммонія черезъ потерю воды:



Сѣрнистый аммоній. Два соединенія, которыя можетъ образоватъ сѣроводородъ съ аммоніемъ, находятъ разнообразное примѣненіе въ лабораторіи. Готовить ихъ, пропуская газообразный сѣроводородъ въ крѣпкій растворъ амміака. При избыткѣ сѣроводорода, въ растворѣ образуется сульфидратъ аммонія, NH_4HS ; если затѣмъ прибавить столько же амміака, сколько взято раньше, то получается растворъ сульфида аммонія $(NH_4)_2S$. Въ послѣднемъ растворѣ такъ же, какъ въ растворѣ сѣрнистыхъ щелочей (стр. 442), содержится не одно только это соединеніе, но и его іоны; напротивъ, въ этомъ случаѣ гидролизъ идетъ еще дальнѣе, потому что дѣло касается соли, составленной изъ слабаго основанія и слабой кислоты. Между тѣмъ для тѣхъ реакцій, при которыхъ требуется іонъ сѣры, дѣйствительное состояніе раствора имѣетъ довольно мало значенія, потому что потребляемый при реакціи іонъ сѣры можетъ образоваться вновь по мѣрѣ того, какъ онъ уходитъ изъ раствора.

Обѣ названныя соли могутъ быть получены въ твердомъ состояніи, если смѣшать сѣроводородъ и газообразный амміакъ въ требуемыхъ отношеніяхъ; $NH_3 + H_2S = NH_4HS$ и $2NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$ (сульфидъ аммонія). Такимъ образомъ получаютъ кристаллическія массы, плотность паровъ которыхъ доказываетъ, что при испареніи онѣ обратно распадаются на свои составныя части. Сульфидъ крайне легко летучъ, менѣе летучъ сульфидратъ.

* Были произведены подробныя изслѣдованія относительно равновѣсія между твердой солью и ея паромъ у сульфидрата аммонія. Если назвать a и b концентраціи амміака и сѣроводорода, а c концентрацію сульфидрата въ парахъ (хотя послѣдняя очень мала, однако, не равна нулю), то по общему уравненію равновѣсія (стр. 317) имѣемъ отношеніе $ab/c = k$. Концентрація c неразложимаго сульфидрата зависитъ только отъ температуры, потому что по закону Дальтона упругость пара данного вещества не зависитъ отъ присутствія въ объемѣ газа другихъ веществъ. Поэтому для каждой температуры произведеніе ab должно быть постояннымъ. Слѣдовательно, вопросъ сводится къ равновѣсію, которое совершенно сходно съ равновѣсіемъ между твердой солью и ея растворомъ, отчасти распавшимся на іоны (стр. 424). Въ самомъ дѣлѣ, обнаружены также слѣдующія особенности:

а) Если въ объемѣ газа нѣтъ избытка ни одной изъ составныхъ частей ($a = b$), то устанавливается опредѣленное давленіе диссоціаціи, которое зависитъ только отъ температуры, но не отъ количественныхъ отношеній между твердымъ веществомъ и паромъ.

Это слѣдуетъ изъ уравненія; когда $a = b$, то величина c можетъ зависетьъ только отъ температуры, потому что тогда уравненіе получаетъ видъ $a^2 = kc$, но k , подобно c , зависитъ только отъ температуры.

б) Въ объемѣ газа, уже содержащемъ амміакъ или сѣроводородъ, меньше испаряется твердаго вещества; вліяніе одинаковыхъ избытковъ обоихъ газовъ оказывается одинаковымъ. Это также отвѣчаетъ формулѣ, потому что выраженіе ab/c симметрично относительно a и b .

* Равновѣсіе сѣрнистаго аммонія нужно было бы представить уравненіемъ вида $a^{2b}/c = k$, потому что два мола амміака реагируютъ съ однимъ молемъ сѣроводорода. Между тѣмъ распадъ сѣрнистаго аммонія совершается такимъ образомъ, что получаютъ не обѣ газообразныя составныя части, но твердый сульфидратъ аммонія вмѣстѣ съ свободнымъ амміакомъ. Благодаря этому, условія равновѣсія усложняются и не могутъ быть здѣсь рассмотрѣны.

Водный растворъ сѣрнистаго аммонія быстро окрашивается въ воздухѣ въ желтый цвѣтъ, такъ какъ гидrolитически отщепляющійся сѣроводородъ подвергается указанному на стр. 270 окисленію кислородомъ воздуха и получающаея тогда сѣра растворяется въ избыткѣ сѣрнистаго аммонія, давая полисульфиды, соответствующіе многосѣрнатымъ щелочамъ (стр. 443). Въ твердомъ состояніи получены тетра- и гептасульфидъ аммонія $(NH_4)_2S_4$ и $(NH_4)_2S_7$.

Въ лабораторіи растворъ сѣрнистаго аммонія служитъ для осажденія такихъ сѣрнстыхъ металловъ, которые растворяются свободными кислотами. Теорія этихъ осажденій была уже изложена раньше (стр. 269). Сѣрнистый калий или натрій имѣютъ такое же дѣйствіе, однако, предпочитаютъ сѣрнистый аммоній, потому что избытокъ его легче можетъ быть удаленъ изъ раствора.

Желтый сѣрнистый аммоній служитъ для осажденія сѣрнстыхъ металловъ, у которыхъ высшія сѣрнстыя соединенія переходятъ въ тиокислоты и затѣмъ могутъ давать растворимыя соединенія съ аммо-

нѣмъ. Такой примѣръ представляетъ сѣрнистое олово. Болѣе подробно объ этомъ будетъ сказано при соответствующихъ металлахъ.

Кромѣ получения сѣрнистыхъ соединений, сѣрнистый аммоній служитъ еще въ качествѣ возстановителя, именно въ органической химіи. Дѣйствіе основывается на соответствующихъ свойствахъ сѣрводорода (стр. 270); сѣрнистый аммоній имѣетъ то преимущество, что реактивъ можетъ применяться въ болѣе концентрированномъ видѣ, нежели мало растворимый сѣрводородъ. При реакціи потребляется водородъ, сѣра осаждается и аммоніакъ получается въ свободномъ видѣ. Если требуется продолжительное возстановленіе, можно снова пропускать сѣрводородъ.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ТРЕТЬЯ.

Кальцій.

Общая свѣдѣнія о щелочноземельныхъ металлахъ. Металлы этой группы отличаются отъ щелочныхъ существеннымъ образомъ способностью давать исключительно двузначные іоны. Это вытекаетъ изъ того, что, напримѣръ, то количество кальція-іона, которое можетъ соединяться съ даннымъ количествомъ хлора-іона, понижаетъ точку замерзанія воды не на столько, на сколько хлоръ-іонъ, но лишь вдвое меньше. Поэтому нормальный вѣсъ кальція-іона соединяется не съ однимъ, но съ двумя нормальными вѣсами хлора-іона, а потому его слѣдуетъ признать за двузначный.

* Различные іоны нельзя въ имѣть отдѣльности, поэтому только-что указанный результатъ былъ полученъ косвеннымъ путемъ. Если приготовить очень слабыя растворы, съ одной стороны, хлористаго калия, съ другой—хлористаго кальція, въ которыхъ концентрація хлора-іона одинакова, и если опредѣлить точку замерзанія, то пониженія оказываются неодинаковыми, но относятся между собой какъ 4 : 3. Такъ какъ у хлористаго калия обоимъ іонамъ принадлежитъ равное участіе въ пониженіи точки замерзанія¹⁾, то участіе хлора-іона и въ хлористомъ кальціи должно принять равнымъ двумъ, а кальцій-іонъ дѣйствуетъ въ размѣрѣ единицы, т.-е. вдвое слабѣе, чѣмъ калий-іонъ. Отсюда вытекаетъ вышеуказанное заключеніе.

Другія, правда, не столь рѣзкія отличія лежатъ въ растворимости солей. Такъ, въ особенности нормальные карбонаты и фосфаты щелочноземельныхъ металловъ весьма трудно растворимы въ водѣ, такъ какъ вообще только щелочные металлы образуютъ легко растворимыя соли съ этими двумя (и цѣлымъ рядомъ подобныхъ) іонами. Впрочемъ, было уже отмѣчено, что литій въ этомъ отношеніи представляетъ переходъ.

¹⁾ Это выходитъ изъ того, что одинъ моль (= 74,6 гр.) хлористаго калия даетъ вдвое большее пониженіе точки замерзанія, чѣмъ одинъ моль какого-нибудь недиссоциированнаго вещества.

Металлы этой группы менее чувствительны къ свободному кислороду и кислороднымъ соединеніямъ, нежели щелочные металлы; они труднѣе также плавятся и превращаются въ паръ; здѣсь опять обнаруживается та же самая постепенность: способность къ соединенію съ кислородомъ и къ образованію іоновъ слабѣе всего выражена у элементовъ съ малымъ соединительнымъ вѣсомъ и съ возрастаніемъ соединительнаго вѣса замѣтно усиливается. Гидраты окисей щелочноземельныхъ металловъ мало растворимы въ водѣ, однако, въ своихъ растворахъ точно такъ же распадаются на іоны, какъ и гидраты окисей щелочныхъ металловъ.

Кальцій. Соединенія кальція чрезвычайно распространены на земной поверхности и образуютъ одну изъ наиболѣе обильно встрѣчающихся составныхъ частей. Это—прежде всего естественные карбонаты кальція; затѣмъ кальцій лишь рѣдко отсутствуетъ въ силикатахъ земной коры. Этотъ элементъ въ различныхъ видахъ принимаетъ участіе въ строеніи организмовъ.

Металлическій кальцій въ чистомъ состояніи былъ полученъ сравнительно поздно. Деви и Берцеліусъ въ началѣ девятнадцатаго столѣтія пытались добыть его изъ амальгамы, приготовленной электрическимъ путемъ, отгоняя ртуть, но не получили чистаго матеріала, въ количествѣ, достаточномъ для опредѣленія свойствъ. Позднѣйшіе опыты различныхъ ученыхъ также не дали чистаго матеріала, какъ это выходитъ на основаніи противорѣчивыхъ указаній свойствъ кальція. При новѣйшихъ изслѣдованіяхъ, въ которыхъ іодистый кальцій разлагался натріемъ, а затѣмъ, по удаленіи избытка натрія, получался кристаллическій кальцій, оказалось, что элементъ представляетъ бѣлый (не желтый, какъ прежде) металлъ, который можно сплавить въ безвоздушномъ пространствѣ при 760° и тогда онъ рѣжется, хотя не такъ мягко, какъ калий. По отношенію къ кислороду, хлору, бромъ и іоду при обыкновенной температурѣ онъ устойчивъ и соединяется съ ними только при нагреваніи. Нагрѣтый на воздухѣ, онъ горитъ, соединяясь одновременно и съ кислородомъ, и съ азотомъ. Водой разлагается лишь медленно, разведенными же кислотами—быстро.

Кальцій-іонъ. Кальцій образуетъ только одинъ родъ іоновъ, двузначный іонъ кальція Ca^{++} , теплота образованія котораго изъ металла составляетъ $458J(109,5K)$. При вычисленіи теплоты образованія растворенныхъ кальціевыхъ солей съ помощью этого числа теплоты образованія однозначныхъ аніоновъ нужно помножать на два.

Растворы, содержащіе кальцій-іонъ, не имѣютъ никакихъ непосредственно замѣтныхъ свойствъ; въ особенности они безвѣстны, если нѣтъ другихъ цвѣтныхъ веществъ. Такъ какъ извѣстно довольно много трудно растворимыхъ солей кальція, то имѣется соответствующее число способовъ осажденія, которые даютъ осадки въ растворахъ, содержащихъ кальцій-іонъ. Для насъ особенно пригодны два: аніоны угольной кислоты CO_3^{--} и щавелевой кислоты $C_2O_4^{--}$. Послѣдній является специфическимъ реактивомъ на кальцій-іонъ, потому что онъ даетъ весьма трудно растворимый щавелевокислый кальцій въ видѣ мелкаго бѣлаго кристаллическаго осадка.

Неизвестно оложных или „комплексных“ ионовъ, въ которыхъ кальцій входилъ бы, какъ часть; следовательно, гдѣ въ водномъ растворѣ имеется кальцій, тамъ всегда также имеется кальцій-ионъ.

Гидратъ окиси кальція и окись кальція. Какъ двузначный ионъ, кальцій соединяется съ двумя гидроксидами, давая гидратъ окиси кальція $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это соединеніе, обыкновенно называемое *известью* или *гашеной известью*, представляетъ собой бѣлый порошокъ, очень мало растворимый въ водѣ. Въ литрѣ воды растворяется около 2 гр. извести. Растворимость уменьшается съ повышеніемъ температуры, такъ что насыщенныи при обыкновенной температурѣ *известковая вода* (какъ называютъ растворъ гидрата окиси кальція) при нагреваніи до кипѣнія замѣтно мутится. Это отношеніе связано съ тѣмъ, что гидратъ окиси кальція растворяется въ водѣ съ разогрѣваніемъ.

Водный растворъ показываетъ основную реакцію на растительныя краски, лакмусъ и др. Изслѣдованіе электропроводности обнаруживаетъ, что электролитическая диссоціація въ растворѣ происходитъ почти едина; въ такомъ смыслѣ известъ, следовательно, есть сильное основаніе. Но такъ какъ ея малая растворимость позволяетъ получать лишь соответственно малую концентрацію гидроксид-иона, то къ известковой водѣ прибѣгаютъ въ медицинѣ, какъ и въ лабораторіи, если нужно производить щелочныя дѣйствія въ незначительномъ размѣрѣ.

На воздухѣ известковая вода покрывается тонкой коркой, которая состоитъ изъ углекислаго кальція, очень трудно растворимаго въ водѣ. Если какой-нибудь газъ, даже съ незначительнымъ содержаніемъ угольной кислоты, пропускать черезъ прозрачную известковую воду, то она сейчасъ же мутится отъ выдѣляющагося углекислаго кальція. Поэтому известковая вода часто употребляется въ качествѣ реактива на углекислоту и карбонаты.

Известковую воду готовить, обливая водой произвольное количество извести и оставляя стоять въ закрытой стѣлянкѣ, пока избытокъ не осадитъ на дно; полученная прозрачная жидкость непосредственно идетъ въ употребленіе. Фильтрованіе ея является бесполезной работой, потому что на воздухѣ сойтась же поглощается столько углекислоты, что жидкость мутится и теряетъ немного растворенной извести, причѣмъ потерю нельзя контролировать.

Вслѣдствіе незначительной растворимости, известъ употребляютъ иногда, механически взмучивая ея въ водѣ. Если полученная такимъ образомъ смѣсь еще можетъ выливаться тонкой струей, то ее называютъ *известковымъ молокомъ*, въ противномъ же случаѣ *известковой кашичей*. Такъ какъ известъ изъ всѣхъ сильныхъ основаній несравненно дешевле, то въ химической техникѣ ее употребляютъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ требуется сильное основаніе и гдѣ только позволяютъ ея свойства, равно какъ и свойства получающагося соединеній.

Гидратъ окиси кальція готовится исключительно изъ *окиси кальція*, которую въ свою очередь добываютъ накачиваніемъ углекислаго кальція. Такъ какъ гидратъ окиси кальція содержитъ два соединительныхъ вѣса водорода, то онъ сравнительно легко образуетъ ангидридъ, подобно тому, какъ многія двухосновныя кислородныя кислоты легче да-

ють ангидриды, нежели одноосновныя. Черезъ потерю воды изъ гидрата окиси кальція при красномъ каленіи получается окисъ кальція: $Ca(OH)_2 - H_2O = CaO$, а изъ послѣдней, наоборотъ, легко получается гидратъ окиси кальція путемъ присоединенія воды.

Добываніе окиси кальція (*негашеная известь* или *ѣдкая известь*), какъ указано, основывается на распаденіи углекислаго кальція при накаливаніи. Эта соль распадается на окисъ кальція и углекислоту: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Весьма интересныя сопутствующія явленія при этомъ распаденіи будутъ разъянены поздѣе.

Добытая такимъ путемъ негашеная известь представляетъ неправильныя куски, въ уменьшенномъ масштабѣ передающіе форму первоначальнаго известняка и обыкновенно окрашенныя въ бурый или сѣрый цвѣтъ. Цвѣтъ зависитъ, впрочемъ, только отъ примѣсей; если употреблять чистый углекислый кальцій, напริมѣрь, бѣлый мраморъ, то и ѣдкая известь оказывается бѣлаго цвѣта.

На воздухѣ, поглощая воду и углекислоту, ѣдкая известь разсыпается въ бѣлый порошокъ, смѣсь гидрата окиси кальція и углекислаго кальція; при этомъ вещество весьма значительно увеличивается въ объемѣ. Если негашеную известь смѣшать на холоду съ водой, то видимо не происходитъ никакого взаимодѣйствія; но мало-по-малу масса нагревается, и затѣмъ оба вещества соединяются быстро, со значительнымъ выдѣленіемъ тепла, давая гидратъ окиси. Этотъ процессъ называютъ *гашеніемъ* обожженной извести. Если взято не слишкомъ много воды, то разогреванія достаточно для испаренія избытка воды, и получаютъ съ сильнымъ вспучиваніемъ сѣбно-бѣлый сухой порошокъ гидрата окиси кальція. Но если продуктъ непосредственно идетъ въ употребленіе, то воды берутъ больше и получаютъ липкую бѣлую кашку, которая содержитъ полученную известь въ крайне мелко-раздробленномъ состояніи, что особенно выгодно для ея дальнѣйшаго примѣненія.

По отношенію къ высокой температурѣ негашеная известь или ѣдкая известь очень устойчива, такъ какъ плавится лишь при 3000°. Поэтому она служитъ для приготовленія аппаратовъ, которые должны выдерживать высокую температуру, въ особенности для плавленія платины въ пламени гремучаго газа. Накаленная на 2000° известь испускаетъ сильный бѣлый свѣтъ. Этотъ „Друммондовъ свѣтъ“, получаемый въ пламени гремучаго газа, прежде имѣлъ очень важное значеніе, но теперь въ значительной степени утратилъ его, благодаря легкому полученію весьма сильнаго электрическаго свѣта.

Найронная известь представляетъ общепотребительный лабораторный матеріалъ, которымъ пользуются при анализѣ для поглощенія угольной кислоты и для другихъ цѣлей; это—не химическое соединеніе, но механическая смѣсь, которую готовятъ такимъ образомъ, что обожженную известь гасятъ растворомъ ѣдкаго натра и полученную кашку высушиваютъ досуха. Удобнѣе всего найронную известь употреблять въ видѣ не слишкомъ мелкихъ зорень; въ такой формѣ она продается. При поглощеніи углекислоты освобождается вода. Обыкновенно найронную известь насыпаютъ въ U-образныя трубки, которыя

на томъ концѣ, гдѣ выходятъ газы, заризаются небольшимъ слоемъ хлористаго кальція для задерживанія выделяющейся воды.

Углекислый кальцій. Углекислый кальцій является самой распространенной, а потому и самой важной изъ всѣхъ солей этого металла. Въ различныхъ формахъ (известнякъ, мѣль, мраморъ и т. д.) онъ образуетъ громадныя горныя массы, которыя безпрерывно растутъ, въ силу процессовъ, совершающихся на земной поверхности.

Встрѣчающійся въ природѣ углекислый кальцій имѣетъ двѣ различныя кристаллическія формы, известныя подъ именами известкового шпата и арагонита. Известковый шпатъ (плотность 2,71) кристаллизуется въ тригональной системѣ, обыкновенно въ видѣ ромбоэдриа; арагонитъ (плотность 2,94) кристаллизуется въ ромбическихъ призмахъ.

* Когда въ началѣ девятнадцатаго столѣтія только-что выработаннымъ количественнымъ анализомъ было доказано, что эти два очень хорошо известные минерала имѣютъ вполнѣ тождественный составъ, то явилось противорѣчіе съ признаваемъ въ то время положеніемъ, по которому различная форма и различный химическій составъ всегда соотвѣтствуютъ другъ другу. Открытіе въ арагонитѣ стронція, углекислая соль котораго кристаллизуется въ тѣхъ же самыхъ формахъ, какъ и арагонитъ, лишь на время принесло видимое объясненіе, потому что скоро найдены были арагониты, не содержащіе замѣтныхъ количествъ стронція. Только когда еще у цѣлаго ряда другихъ веществъ, и прежде всего у сѣры (стр. 248), было открыто, что они при одинаковомъ составѣ могутъ имѣть различныя формы, Митчерлихъ ввелъ понятіе о *полиморфизмѣ* (стр. 233) и объявилъ существующую здѣсь закономерность.

Известковый шпатъ и арагонитъ находятся въ отношеніи монотропіи (стр. 250), причемъ известковый шпатъ—устойчивая, арагонитъ—неустойчивая форма. Это вытекаетъ изъ того, что арагонитъ при нагреваніи до 300° самостоятельно превращается въ известковый шпатъ, причемъ онъ неупучивается, разсыпается въ порошокъ, подобно песку, и приобретаетъ плотность известковаго шпата. Кроме того, арагонитъ легче, нежели известковый шпатъ.

* Такая малая растворимость, какъ у двухъ формъ углекислаго кальція, измѣняется съ помощью электропроводности. Проводимость возможно чистой воды возрастаетъ на измѣримую величину, если ее смѣшать съ соответствующими веществами, и это увеличеніе проводимости въ случаѣ арагонита на 15% больше, чѣмъ у известковаго шпата.

Кромѣ названныхъ кристаллическихъ формъ углекислаго кальція, бываетъ еще аморфная, которая появляется вначалѣ при осажденіи углекислаго кальція изъ растворовъ. Эта форма самая неустойчивая, а потому и наиболѣе растворимая; она настолько растворима, что растворъ ея даетъ щелочную реакцію на лакмусъ; при повышеніи температуры она легко переходитъ въ арагонитъ, лишь крайне медленно превращающійся въ известковый шпатъ; при низкой температурѣ она непосредственно превращается въ известковый шпатъ. Поэтому, когда при анализѣ нужно получить осажденіемъ углекислый кальцій, слѣдуетъ оставить жидкость на нѣкоторое время, чтобы аморфная растворимая соль перешла въ трудно растворимую кристаллическую.

Самая чистая природная форма известкового шпата, встречающаяся преимущественно въ Исландіи, называется *исландскимъ шпатою* (Doppelstrahl); крупные, совершенно прозрачныя кристаллы этой формы, въ силу двойного лучепреломленія, показываютъ предметы вдвойнѣ. Благодаря такому свойству, кристаллы употребляются для оптическихъ приборовъ; устройство призмъ для полученія поляризованнаго свѣта основывается на примененіи исландскаго шпата.

Мраморъ и известнякъ кристаллизуются мельче и представляютъ менѣе чистыя формы известкового шпата; оба состоятъ изъ мелкихъ сросшихся кристалликовъ известкового шпата. Наконецъ, мѣла состоятъ изъ мелкихъ округлыхъ зеренъ, въ которыхъ съ точностью нельзя доказать природу известкового шпата.

* Тотъ фактъ, что встречающійся въ природѣ арагонитъ, возрастъ котораго, несомнѣнно, измѣряется тысячелѣтіями, еще не вездѣ превратился въ известковый шпатель, можно объяснить чрезвычайной медленностью превращенія. Во многихъ мѣстахъ, гдѣ дѣйствовали ускоряющіе факторы, можно найти псевдоморфозы известкового шпата по арагониту, т.-е. образования съ внѣшней формой арагонита, вещество которыхъ превратилось въ известковый шпатель.

Углекислый кальцій при нагреваніи распадается на окисъ кальция и углекислоту. Этотъ химическій процессъ („выжиганіе извести“) принадлежитъ къ числу самыхъ древнѣйшихъ химическихъ операцій, потому что получающаяся известь, въ качествѣ цемента, употреблялась въ теченіе тысячелѣтій. Разложеніе совершается по известному закону, именно для каждой температуры существуетъ опредѣленная концентрація или опредѣленное давленіе углекислоты, при которомъ существуетъ равновѣсіе. При увеличеніи этого давленія углекислота поглощается известью, при уменьшеніи—разлагается дальше часть углекислаго кальция, пока опять не установится давленіе равновѣсія. Въ слѣдующей таблицѣ составленъ рядъ такихъ соответствующихъ давленій и температуръ:

При	давленіе равняется:
547°	2,7 сант. ртути.
610	4,6
625	5,6
740	25,5
745	28,9
810	67,8
812	75,3
865	133,3

Давленіе равновѣсія или диссоціаціи углекислаго кальция слѣдуетъ тому же самому закону, какъ и упругость пара летучей жидкости; такъ, оно не зависитъ отъ отношенія, въ которомъ присутствуютъ оба твердыя вещества, т.-е. углекислый кальцій и известь; точно такъ же оно не зависитъ отъ количественныхъ отношеній между твердыми и газообразными фазами.

* Это — необходимое следствие закона фазъ. Имѣются двѣ составныя части — известь и углекислота, изъ которыхъ можно составить всѣ наличныя фазы. Такъ какъ присутствуютъ три фазы, именно углекислота, известь и углекислый кальцій, то остается одна свобода, т. е. каждой произвольно выбранной температурѣ соответствуетъ вполне определенное давленіе, и количества фазъ не имѣютъ никакого вліянія.

При разсмотрѣніи таблицы оказывается, что однимъ только нагреваніемъ можно выжигать известь не выше 812° , такъ какъ лишь при этой температурѣ давленіе углекислаго газа достигаетъ одной атмосферы и выдѣленіе газа обезпечивается. Но такъ какъ при этомъ равновѣсіи важно не абсолютное давленіе углекислоты, то разложение можно вести при болѣе низкой температурѣ, если только достаточно низко поддерживать парціальное давленіе углекислоты. Это достигается тѣмъ, что черезъ нагрѣтый углекислый кальцій прогоняють токъ какого-нибудь другого газа, проще всего воздуха. Тогда въ каждый моментъ (въ крайнемъ случаѣ) выдѣляется столько углекислоты, что устанавливается парціальное давленіе, соответствующее температурѣ.

Легко замѣтить большое сходство этого явленія съ явленіями кипѣнія и испаренія летучихъ жидкостей. При 812° лежитъ какъ бы точка кипѣнія углекислаго кальція.

Неоднократно упоминавшееся примѣненіе извести въ качествѣ цемента основывается на обратномъ ей переходѣ въ углекислый кальцій. Цементъ представляетъ собой смѣсь извести, песку и воды; при употребленіи смачиваютъ водой кирпичи, которые нужно связать, кладутъ между ними слои цемента и предоставляютъ систему вліянію воздуха; подъ вліяніемъ углекислоты воздуха гидратъ окиси кальція медленно переходитъ въ углекислый кальцій, причемъ выдѣляется вода: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$. Медленно образующіеся кристаллы углекислаго кальція связываются другъ съ другомъ и отчасти входятъ въ поры кирпичей, такъ какъ, вслѣдствіе растворимости, туда попадаетъ нѣкоторое количество (правда, небольшое) извести. Такимъ образомъ мало-помалу получается извѣстное, прочное соединеніе, которое съ теченіемъ дѣтъ становится все прочнѣе, потому что даже въ очень старомъ цементѣ обыкновенно еще находится нѣкоторое количество гидрата окиси.

Такъ какъ при затвердваніи цемента подъ вліяніемъ углекислоты освобождается вода, то этимъ объясняется извѣстное явленіе, что новыя зданія на цементѣ, по видимому, сухія, становятся сырими, когда въ нихъ начинаютъ жить: выдѣляется болѣе воды, вслѣдствіе увеличеннаго количества углекислоты, которая беретел изъ воздуха, выдыхаемаго обитателями ¹⁾. Практикующееся высушиваніе новыхъ домовъ съ помощью открытой топки дѣйствуетъ поэтому не только черезъ нагреваніе, но, по крайней мѣрѣ, въ такой же степени черезъ получающуюся углекислоту, и потому важно, чтобы она не удалялась обратно сильной тягой воздуха, но, напротивъ, нужно стараться, ограничивая обмѣнъ воздуха, дать ей поддѣйствовать достаточно долгое время.

¹⁾ Взрослый человѣкъ выдыхаетъ ежедневно около 1 килограмм. углекислоты.

Двууглекислый кальцій. Растворимость углекислого кальція (и притомъ въ обѣихъ его формахъ) значительно возрастаетъ отъ присутствія въ водѣ углекислоты. Это основывается на образованіи двууглекислого кальція ($CaH_2(CO_3)_2$). Сама по себѣ въ твердомъ состояніи соль неизвѣстна, тѣмъ не менѣе сейчасъ указанное увеличеніе растворимости, несомнѣнно, слѣдуетъ приписать образованію однопозитивнаго іона угольной кислоты HCO_3' , потому что всякое возрастаніе растворимости какой-нибудь соли основывается на уменьшеніи ея первоначальныхъ іоновъ или на образованіи въ растворѣ новыхъ (стр. 421).

На вопросъ, почему двууглекислый кальцій не удастся приготовить въ твердомъ состояніи, какъ двууглекислый калий или натрій, нужно отвѣтить такимъ образомъ, что, по всей вѣроятности, давленіе диссоціаціи углекислоты у твердой соли имѣетъ большую величину уже при обыкновенной температурѣ. Дѣло въ томъ, что и двууглекислыми соли щелочныхъ металловъ, точно такъ же безъ повышеннаго давленія нельзя было бы выдѣлать изъ растворовъ, если бы приходилось работать при 100° . Увеличивая давленіе углекислоты и поддерживая возможно низкую температуру, тѣмъ самымъ увеличиваютъ сначала получающагося въ растворѣ количества двууглекислой соли, и когда, такимъ образомъ, достигли насыщенія и перешли его предѣлы, должна выдѣляться твердая двууглекислая соль имѣющагося металла.

Сильная способность двууглекислого кальція разлагаться обуславливаетъ перемѣщеніе кальція въ природѣ. Гдѣ происходитъ мѣстное образованіе углекислоты и поглощеніе ея водой, тамъ сейчасъ же переходитъ въ растворъ и кальцій, распространенный повсемѣстно, и, такимъ образомъ, вода источниковъ и въ меньшей степени также вода рѣкъ приносятъ съ собою соответствующія количества кальція въ растворенномъ состояніи. Кальцій отлагается въ видѣ нормальнаго карбоната, когда, въ силу тѣхъ или другихъ условій (испареніе на воздухѣ, потребленіе организмами), углекислота выдѣляется изъ воды. Этотъ процессъ очень замѣтенъ у водъ, богатыхъ углекислотой, напримѣръ, карлсбадскихъ, такъ какъ углекислота, растворенная при избыткѣ давленія, быстро выдѣляется и вода сейчасъ же осаждастъ большія количества углекислого кальція (Шпруделлингтейнъ).

Принесенныя такимъ путемъ въ океанъ громадныя количества кальція въ значительной части отлагаются живущими въ немъ организмами, которые пользуются углекислымъ кальціемъ для построенія своихъ раковинъ и панцирей. Другая часть выдѣляется вслѣдствіе потребленія углекислоты морскими растеніями. Всѣ эти массы отлагались съ теченіемъ времени на днѣ моря и образовали тамъ на очень большомъ протяженіи пласты, состоящіе изъ углекислого кальція, которые въ настоящее время въ видѣ известняка представляютъ значительную часть земной коры. Раньше (стр. 407) было указано, что, въ силу такого процесса, у организмовъ мало-по-малу отнимается все больше и больше углерода, такъ какъ химическія реакціи, которыя выдѣляютъ обратно углекислоту изъ известняка, не многочисленны и по результату скромны.

* Растворяющее дѣйствіе воды, содержащей въ себѣ углекислоту, объясняетъ, почему въ песчанистыхъ породахъ почти нѣтъ „окси-

меллостей“, т.-е. остатковъ погибшихъ организмовъ. Дѣло въ томъ, что эти остатки состоятъ въ большинствѣ случаевъ изъ частей скелета, образованныхъ углекислымъ кальціемъ. Вода въ соединеніи съ известняками бываетъ насыщена углекислымъ кальціемъ, а потому не растворяетъ указанныхъ остатковъ. Но въ присутствіи, состоящемъ изъ кварца, вода несетъ избытокъ углекислоты и поэтому растворяетъ весь присутствующій карбонатъ. Если раствореніе происходитъ лишь послѣ того, какъ вокругъ объекта образовалась твердая корка, то хотя онъ и растворяется, но остается пустая форма, которая позднѣе занолняется другимъ матеріаломъ, и, такимъ образомъ, нѣкоторыя формы сохраняются.

Соли щелочноземельныхъ металловъ, растворенныя въ водѣ, обуславливаютъ ея „жесткость“, которая, главнымъ образомъ, выражается въ томъ, что такая вода непригодна для мытья. Это зависитъ отъ того, что мыло превращается съ названными солями въ нерастворимыя и непригодныя для мытья соединения. Такъ какъ кипяченіемъ воды можно удалить содержащуюся въ ней углекислоту и осадить соответствующее количество углекислаго кальція, то отъ этого жесткость воды уменьшается; поэтому отличаютъ временную жесткость и постоянную. Первая зависитъ отъ растворимаго двууглекислаго кальція и устраняется кипяченіемъ, другая—отъ остальныхъ солей кальція (и магнія) и удерживается.

„Котельный камень“, т.-е. осадокъ, образующійся въ сосудахъ, въ которыхъ кипятится вода, также состоитъ изъ углекислаго кальція. Если вода нагревается не только до кипѣнія, но и выпаривается сполна, какъ въ паровыхъ котлахъ, то накипь естественно состоитъ изъ всѣхъ твердыхъ веществъ, которые растворяются въ водѣ и выдѣляются при выпариваніи. Такая накипь обыкновенно состоитъ главнымъ образомъ изъ окислаго кальція.

Хлористый кальцій. Хлористый кальцій—бесцвѣтная, легко растворимая въ водѣ соль, которая известна въ безводномъ состояніи и съ 1 до 6H₂O кристаллизаціонной воды. Существуетъ, по крайней мѣрѣ, пять различныхъ гидратовъ этой соли; ихъ области устойчивости частью слѣдуютъ одна за другой съ повышеніемъ температуры, тогда какъ другіе гидраты имѣютъ лишь неустойчивыя области, подобно окислему натру съ 7H₂O (стр. 463). Наиболѣе известенъ шестиводный гидратъ, CaCl₂ + 6H₂O, кристаллизующійся изъ концентрированныхъ растворовъ при низкой температурѣ и образующій крупныя, прозрачныя, расплывающіяся кристаллы. При нагреваніи соль сполна плавится въ своей кристаллизаціонной водѣ и при продолжительномъ накалываніи, смотря по температурѣ, остается пористая масса одноводнаго гидрата или безводной соли, которая при яркочерномъ каленіи плавится. При плавленіи раскаленная соль теряетъ легко хлористый водородъ, если имѣютъ доступъ водяной парь: CaCl₂ + H₂O = CaO + 2HCl, и разъ сплавленная соль пріобрѣтаетъ щелочную реакцію. До нѣкоторой степени это можно устранить, если производить сплавленіе въ атмосферѣ хлористаго водорода; такая атмосфера создается проще всего прибавленіемъ къ соли при выпариваніи хлористаго аммонія, который улетучивается при прокалываніи и при этомъ распадается на аммиакъ и хлористый водородъ (стр. 483).

Хлористый кальцій составляет отбросъ при многихъ химическихъ операціяхъ (ср. стр. 472) и въ промышленности не находитъ примѣненія. Въ лабораторіяхъ онъ служитъ какъ удобное средство для высушиванія влажныхъ газовъ; для этого лучше употреблять не сплавленную соль, но высушенную пористую массу соли, потому что она дѣйствуетъ гораздо быстрее. Подобно всѣмъ сушильнымъ средствамъ, и хлористый кальцій удаляетъ водяной паръ не сполна, но только до такого давленія, которое имѣетъ водяной паръ въ амміаческихъ гидратахъ (стр. 466). Для большинства цѣлей оно, разумѣется, достаточно мало, но, напримѣръ, упругость пара въ концентрированной сѣрной кислотѣ оказывается гораздо меньше, а потому сѣрная кислота является болѣе совершеннымъ сушильнымъ средствомъ.

* Не слѣдуетъ сушить амміакъ хлористымъ кальціемъ, потому что онъ даетъ съ хлористымъ кальціемъ массу бѣлаго цвѣта, имѣющую составъ $CaCl_2 + 4NH_3$. Это вещество уже при обыкновенной температурѣ выделяетъ амміакъ съ незначительнымъ давленіемъ, и каждой температурѣ отвѣчаетъ опредѣленная упругость амміака. Здѣсь имѣется равновѣсіе того же самаго характера, какъ и въ случаѣ углекислаго кальція, извести и углекислоты; при этомъ оказываются двѣ твердыхъ фазы—хлористый кальцій и его амміачное соединеніе, и одна газообразная—амміакъ.

Другое примѣненіе, основанное также на большой растворимости, хлористый кальцій находитъ для полученія охлаждающихъ смѣсей. Насыщенный растворъ хлористаго кальція замерзаетъ только при -37° и поэтому смѣсь кристаллическаго хлористаго кальція и снѣга охлаждается до этой температуры. Нужно брать кристаллическую соль, а не сплавленную; послѣдняя дѣйствуетъ гораздо хуже, потому что растворяется въ водѣ съ значительнымъ разогреваніемъ, тогда какъ кристаллическая съ $6H_2O$ значительно понижаетъ температуру при раствореніи.

Хлорноватистокислый кальцій и хлорная известь. Для удобства транспортированія хлора его поглощаютъ известью. Такимъ путемъ получается бѣлый порошокъ съ запахомъ хлора, который содержитъ около 30% хлора и выделяетъ его, въ сущности, ничѣмъ, если переводитъ известь какой-нибудь кислотой въ соответствующую соль. Продуктъ называютъ *хлорной известью*. Она готовится и расходуется въ очень значительныхъ количествахъ, а именно она служитъ не только для бѣленія, но и для дезинфекціи, для окисленія и для разнообразныхъ другихъ цѣлей препаративной химіи. Мы уже познакомились съ ней раньше (стр. 165), какъ съ удобнымъ средствомъ для полученія хлора.

Хлорную известь можно представлять, какъ смѣсь или соединеніе хлорноватистокислаго кальція и хлористаго кальція, которая получается и составлена по формулѣ $2CaO + 2Cl_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2$ или $CaO + Cl_2 = Ca \begin{matrix} O \\ OCl \end{matrix}$. Много спорили о томъ, какой изъ двухъ формулъ слѣ-

дуетъ отдать предпочтеніе, однако, вопросъ остается открытымъ. Это объясняется тѣмъ, что затруднялись указать, въ какомъ существенномъ пунктѣ могли бы отличаться два соединенія, составленные по двумъ

указанными формулами ¹⁾. Въ водномъ раствѣ по всякомъ случаѣ совершенно нѣтъ разницы между обѣими формулами, потому что по существу дѣло идетъ о іонахъ Cl'' , Cl' и OCl' .

Всякія кислоты, даже слабая угольная кислота, изъ хлорной извести обратно выдѣляютъ въ свободномъ видѣ ровно столько хлора, сколько потрачено было для приготовления соли. Проще всего это можно видѣть, если написать формулу іоновъ. Отъ прибавленія двухъ соединительныхъ іоновъ водороднаго іона къ двумъ аніонамъ хлорной извести происходитъ реакція: $Cl' + OCl' + 2H = Cl_2 + H_2O$. Такъ какъ при этомъ *расходится* водородный іонъ, то для процесса не требуется активныхъ іоновъ, но достаточно потенциальныхъ (стр. 240).

Окислительныя дѣйствія хлорной извести основываются на присутствіи іона OCl' , который, теряя кислородъ, можетъ переходить въ хлоръ іонъ: $OCl' = Cl' + O$.

* Техническая хлорная известь не представляетъ чистаго соединенія, а потому нужно бываетъ опредѣлять содержаніе дѣйствующаго хлора; кромѣ того, содержаніе измѣняется со временемъ; съ одной стороны, это зависитъ отъ потери кислорода хлорной известью, потому что хлорноватистая соль переходитъ въ хлористую: $Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2$, отчасти же отъ превращенія въ хлорноватокислую, согласно реакціи, указанной на стр. 207. Хотя хлорноватокислыя соли на ряду съ хлористыми при дѣйствіи кислотъ выдѣляютъ хлоръ, однако, эта реакція болѣе медленная и требуетъ болѣе концентрированныхъ растворовъ, нежели хлорноватистыя соли, такъ что при тѣхъ условіяхъ, при которыхъ обыкновенно примѣняется хлорная известь, она переходитъ незамѣтно. Наконецъ, у плохо сохраняемой хлорной извести часть хлора вытѣняется углекислотою воздуха.

* Опредѣленіе количества дѣйствующаго хлора въ хлорной извести производить, разбавляя отмѣшенное количество ея въ литрѣ воды; даютъ отстояться раствору и затѣмъ изъ бюретки приливаютъ его въ опредѣленный растворъ мышьяковистаго натра, который получается раствореніемъ мышьяковистаго ангидрида въ двууглекисломъ натрѣ. Іонъ мышьяковистой кислоты, AsO'''_3 , при дѣйствіи кислорода хлорноватистаго натра переходитъ въ іонъ мышьяковой кислоты: $AsO'''_3 + ClO' = AsO_4''' + Cl'$; такимъ образомъ, одинъ моль мышьяковой кислоты отнѣсаетъ одному соединительному іону кислорода или двумъ соединительнымъ іонамъ хлора, которые требуются для образованія іона хлорноватистой кислоты. Конецъ реакціи узнаютъ, перенося капельку жидкости на бумагу, содержащую іодистый калий съ крахмаломъ ²⁾; какъ только мышьяковистая кислота окислилась и ничтожныя слѣды хлорноватой соли имѣются въ избыткѣ, то, вслѣдствіе выдѣленія свободного іода изъ іодистаго калия, получается синее пятно. Въ такихъ случаяхъ скорѣе всего достигаютъ цѣли, если сначала сдѣлать быстрый

¹⁾ Можно доказать различіе, если бы удалось показать, что между хлорной известью и смѣсью двухъ солей существуетъ какая-нибудь разница, напримѣръ, въ теплотѣ растворенія. Между тѣмъ хлорноватокислый кальцій мало изученъ въ чистомъ состояніи.

²⁾ Почти каждая писчая бумага уже содержитъ крахмалъ.

приблизительный опыт, а затѣмъ повторить анализъ, прибавляя сразу главное количество жидкости, такъ чтобы только послѣдній остатокъ приходилось прибавлять по каплямъ, производя пробу съ вращаломъ.

Хлорная известь, какъ и всѣ хлорноватистыя соли, оказываются неустойчивымъ соединеніемъ, которое само собой превращается въ болѣе устойчивыя, именно хлористый кальцій и кислородъ, а потому она имѣетъ ограниченное по времени существованіе. Чистая, сухая хлорная известь достаточно устойчива для ея технического примѣненія; однако, бывають катализаторы, сильно ускоряющіе разложеніе. Таковы именно вышіе окислы тяжелыхъ металловъ, кобальта и никеля; если къ концентрированному раствору хлорной извести прибавить немного кобальтовой соли, причемъ она сейчасъ же переходитъ въ желаемую окисъ, то наблюдается выдѣленіе кислорода, которое отъ слабаго нагреванія становится весьма энергичнымъ. Такимъ образомъ, сама по себѣ очень медленно совершающаяся реакція $2ClO = 2Cl + O_2$, превращается въ быструю.

Бромистый и іодистый кальцій, весьма легко растворимыя соли, еще сильнее распадаются, чѣмъ хлористый кальцій, и не имѣютъ особеннаго примѣненія. Іодистая соль характерна тѣмъ, что очень быстро бурьветъ отъ выдѣленія свободнаго іода; это зависитъ отъ разложенія углекислотой воздуха, которая выдѣляетъ слѣды іодистаго водорода; послѣдній сейчасъ же превращается кислородомъ воздуха въ іодъ и воду. Причина, почему этотъ процессъ гораздо легче происходитъ у іодистаго кальція, нежели, напримѣръ, у іодистаго калия, лежитъ въ томъ, что получающійся углекислый кальцій, въ силу малой растворимости, не оказываетъ вліянія на свободный іодъ, тогда какъ углекислый калий переводилъ бы свободный іодъ отчасти въ іодистую и іодноватую соль, т.е. до известной степени задерживалъ бы выдѣленіе свободнаго іода.

Фтористый кальцій. Въ противоположность другимъ галоиднымъ соединеніямъ кальція, фтористый кальцій, CaF_2 , весьма трудно растворимъ въ водѣ. Соль подъ названіемъ плавиковаго шпата или флуорита известна, какъ весьма распространенный минералъ; онъ кристаллизуется въ кубахъ и другихъ формахъ правильной системы, въ чистомъ состояніи безцвѣтенъ и прозраченъ, но большей частью, благодаря примѣсямъ, является окрашеннымъ въ яркіе цвѣта.

Названіе плавиковаго шпата происходитъ отъ употребленія его для приданія легкоплавкости шлакамъ, появляющимся при металлургическихъ работахъ. Это дѣйствіе основывается на общемъ явленіи, что отъ растворенія постороннихъ веществъ точка затвердѣванія жидкости понижается, но при этомъ, естественно, не важно, лежитъ ли эта точка затвердѣванія при 0° , или при 1000° . Вслѣдствіе полученія изъ плавиковаго шпата (флуоритъ), и элементъ получилъ свое названіе (Fluor) (стр. 234).

* Другой терминъ, связанный съ нимъ, представляетъ *флуоресценція*, т.е. обозначеніе способности нѣкоторыхъ веществъ измѣнять падающій на нихъ свѣтъ въ смыслѣ (большей частью) увеличенія длины его волнъ. Это свойство впервые подробно было изслѣдовано на нѣкоторыхъ видахъ плавиковаго шпата и оказывается весьма распространен-

нымъ; у многихъ другихъ веществъ оно выражено сильнѣе, чѣмъ у плавикового шпата.

Плавиковый шпатъ представляетъ важнѣйшій исходный матеріалъ для получения плавиковой кислоты и другихъ фтористыхъ соединений; для вытравленія стекла онъ еще и теперь непосредственно употребляется въ громадныхъ количествахъ, причемъ его смѣшиваютъ съ концентрированной сѣрной кислотой и дѣйствуютъ получающимися парами фтористоводородной кислоты на вытравляемые предметы.

Азотнокислый кальцій, $Ca(NO_3)_2$, безпрестанно образуется въ почвѣ дѣятельностью нитрифицирующихъ бактерий (стр. 443), такъ какъ изъ солеобразующихъ элементовъ кальцій является наиболѣе распространеннымъ. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ происходитъ обильное образование нитратовъ, скажемъ, въ хлѣбахъ, иногда въ сухую погоду на каменистыхъ отлѣсахъ кристаллизуется водная соль въ тонкихъ иглахъ, имѣющихъ почти такой же видъ, какъ плѣсневой мицелій. Болѣе значительнаго скопленія соль обыкновенно не достигаетъ, потому что образовавшиеся нитраты сейчасъ же поглощаются растеніями.

Чистая соль въ водѣ очень легко растворима и при среднихъ температурахъ кристаллизуется съ $4H_2O$.

Сѣрнокислый кальцій, $CaSO_4$,—въ водѣ трудно растворимая соль; въ природѣ онъ весьма распространенъ и послѣ углекислаго кальция представляетъ чаще всего встрѣчающуюся кальціевую соль. Онъ бываетъ въ двухъ формахъ: чаще въ видѣ гипса съ $2H_2O$, въ моноклиническихъ, иногда очень крупныхъ и прозрачныхъ кристаллахъ и рѣже въ видѣ ангидрита, въ безводныхъ ромбическихъ кристаллахъ. Растворимость этихъ двухъ формъ неодинакова, а именно гипсъ труднѣе растворимъ, нежели ангидритъ. Послѣдній, слѣдовательно, въ присутствіи воды представляетъ болѣе неустойчивую форму и превращается въ гипсъ; прочемъ, и здѣсь процессъ, въ сущности, обуславливается тѣмъ, что имѣется налицо „зародышъ“ болѣе устойчивой формы.

Растворимость гипса составляетъ около 2 гр. въ литрѣ; съ повышеніемъ температуры она сперва возрастаетъ, достигаетъ максимума при 40° и, начиная отсюда, снова убываетъ. При накаливаніи гипсъ теряетъ свою кристаллизационную воду довольно легко и прозрачные кристаллы при этомъ переходятъ въ бѣлый, какъ мѣлъ, порошокъ, который подъ названіемъ обожженнаго гипса находитъ разнообразное примѣненіе. Примѣненіе основывается на томъ, что этотъ порошокъ при смѣшиваніи съ водой обратно поглощаетъ кристаллизационную воду; при этомъ снова образуются длинныя иглы кристалловъ гипса, которые, переплетаясь другъ съ другомъ, даютъ связную массу. Этимъ явленіемъ пользуются для съемки формъ съ предметовъ и художественныхъ произведеній, для лѣнныхъ украшеній, въ хирургіи для повязокъ и т. д. Застываніе обожженнаго гипса, смоченнаго водой, происходитъ въ четверть часа и связано съ слабымъ, правда, но все же замѣтнымъ выдѣленіемъ тепла.

* Если гипсъ при обезвоживаніи былъ накаленъ слишкомъ сильно, то затѣмъ онъ не застываетъ или же застываетъ медленно, такъ что становится непригоднымъ. Такой гипсъ называютъ пережженнымъ. На чемъ

основано такое явление, это подробно не изслѣдовано. Впрочемъ, то обстоятельство, что обожженный гипсъ, если онъ пригоденъ для употребленія, содержитъ еще около четвертой части своей кристаллизационной воды, позволяетъ предполагать, что пережженный гипсъ не затвердѣваетъ только потому, что въ немъ нѣтъ „зародышей“ для образованія новыхъ кристалловъ, именно неразложившихся кристалловъ гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Слѣдующій опытъ поясняетъ этотъ взглядъ. Если смѣшать выжженную глауберову соль, въ которой еще (стр. 465) находится зародыши, съ небольшимъ количествомъ воды, то смѣсь сразу застываетъ въ твердую массу глауберовой соли, но если порошокъ предварительно прокалить, отчего зародыши разрушаются, и смѣшать съ водою, устраняя присутствие зародышей извнѣ, то застыванія не происходитъ, но образуется каша изъ насыщеннаго раствора безводной соли вмѣстѣ съ нераствореннымъ веществомъ.

Встрѣчающийся въ природѣ ангидритъ оказывается большей частью въ содѣствіи съ поваренной солью, какъ остатокъ отъ испаренія прѣсныхъ водоемовъ. Опытнымъ путемъ находятъ также, что въ присутствіи насыщеннаго раствора поваренной соли при 125° гипсъ переходитъ въ ангидритъ. Это зависитъ отъ того, что упругость водяного пара гипса плюсъ ангидрита больше, чѣмъ упругость пара насыщеннаго раствора поваренной соли. Такимъ образомъ, если въ замкнутомъ пространствѣ поставить смѣсь гипса съ небольшимъ количествомъ ангидрита рядомъ съ насыщеннымъ растворомъ поваренной соли, тогда вода изъ гипса будетъ испаряться и поглощаться солянымъ растворомъ. Слѣдовательно, если оба вещества не могутъ быть въ равновѣсіи въ такомъ видѣ, то они не могутъ быть въ равновѣсіи и при непосредственномъ соприкосновеніи, т.-е. сѣрнокислый кальцій вмѣстѣ съ насыщеннымъ растворомъ поваренной соли не можетъ выдѣляться и сохраняться въ формѣ гипса, но долженъ появляться въ формѣ ангидрита или переходить въ таковой.

* При обыкновенной температурѣ обезвоженный гипсъ, наоборотъ, поглощаетъ воду изъ раствора поваренной соли; двѣ явленія должны, слѣдовательно, пережкаться. Въ естественныхъ остаткахъ отъ испаренія маточные растворы между тѣмъ содержатъ всегда большія количества хлористой магnezіи и, благодаря тому, имѣютъ гораздо меньшую упругость пара, нежели чистый растворъ поваренной соли, такъ что для этихъ маточныхъ растворовъ данныя выше разъясненія приложимы и при болѣе низкой температурѣ.

Между гипсомъ и ангидритомъ есть еще одинъ гидратъ, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, который образуется при менѣе энергичномъ обезвоживаніи.

Сѣрнистый кальцій. Простого сѣрнистый кальцій, CaS , встрѣчался намъ какъ побочный продуктъ при производствѣ соды по Леблану (стр. 471). Въ чистомъ видѣ его можно получать возстановленіемъ сѣрнокислаго кальція съ углемъ или водородомъ, затѣмъ накаливаніемъ извести въ токѣ сѣрводорода или въ парахъ сѣрнистаго углерода.

Эта соль представляетъ собой желтовато-бѣлую трудноплавкую массу, которая очень мало растворима въ водѣ, но при продолжительномъ нагрѣваніи съ водою разлагается, причемъ сульфидратъ кальція ра-

створяется и остается гидрат окиси кальция: $2CaS + 2H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$. Этот процесс, вполне соответствует распаду, который претерпевают растворимые сернистые щелочи в воде (стр. 442), только здесь получающийся гидрат окиси выделяется вследствие трудной растворимости.

Названный сейчас сульфидрат кальция, $Ca(HS)_2$, или кислая кальциевая соль сероводорода известен только в водном растворе; пропусканием сероводорода в воду, в которой взмучен сернистый кальций, можно получать довольно богатые растворы. При сжатии вместе с водяным паром выделяется сероводород и получается только сернистый кальций или продукты его разложения.

Если кипятить сернистый кальций с серой и водой, то образуются соединения CaS_4 и CaS_5 , которые растворяются в воде с оранжево-красной окраской; соединения с 2 и 3 серы неизветны. Разложением этих многосернистых соединений кальция кислотами готовится серное молоко (стр. 250).

Влажный сернистый кальций, какой получается в качестве остатка при старом способе фабрикации соды, легко окисляется на воздух, причем образует многосернистые соединения, а позднее серноватистый кальций. В этой стадии превращением с углекислым или серноокислым натрием, можно получать серноватистый натрий. Для этого в свою очередь служат очистительные массы на газовых заводах, содержащая также сернистый кальций. Углекислотой можно превращать также влажные содовые остатки в углекислый кальций и сероводород; последний при горении снова дает серу или двуокись серы. На этом основывается способ „регенерации серы“ (стр. 472).

Некоторые пробы сернистаго кальция обладают свойством, после предварительного осветления, светиться собственным светом или фосфоресцировать. Между тем оказалось, что это свойство принадлежит не самому сернистому кальцию, но вызывается присутствием совсем незначительных количеств сернистых соединений некоторых тяжелых металлов (висмут, марганец). Такого рода массы имеют некоторое техническое применение, как „свѣтящаяся краска“, для покрывания предметов, которые хотят сделать видимыми в темноте.

Фосфорнокислый кальций. Кальциевы соли фосфорной кислоты имеют большое значение для органической жизни. С одной стороны, кости позвоночных состоят, главным образом, из фосфорнокислого кальция; с другой стороны, встречающиеся в природе фосфаты кальция являются наиболее важными источниками фосфорной кислоты, необходимой для интенсивного сельского хозяйства.

Нормальный или насыщенный фосфорнокислый кальций, $Ca_2P_2O_8$, встречается в природе в массах органического происхождения в виде *фосфоритов*. Осаждал какую-либо кальциевую соль щелочным раствором фосфорнокислого натра, получают эту же соль в виде белого аморфного осадка, не обнаруживающего склонности кристаллизоваться. В сухом виде это—белый, очень трудноплавкий порошок. Остаток от разрушения органического вещества костей при обжигании

на воздухѣ, т.-е. *костяная зола*, состоитъ, въ сущности, изъ трехкальціевого фосфата.

Такой фосфатъ практически нерастворимъ въ водѣ, но легко растворяется въ разведенныхъ и слабыхъ кислотахъ, напримѣръ, уксусной. Эта легкая растворимость въ кислотахъ зависитъ отъ того, что трехзначный іонъ PO_4''' переходитъ, поглощая водородъ-іонъ, въ двузначный HPO_4'' (стр. 352). Въ почвѣ, гдѣ эта соль имѣется или же образуется при удобреніи растворимыми фосфатами, она постепенно разлагается угольной кислотой и становится доступной растениямъ, потому что трехкальціевый фосфатъ гораздо больше растворяется въ водѣ, содержащей угольную кислоту, нежели въ чистой.

Изъ смѣсей нейтральной кальціевой соли съ растворомъ обыкновеннаго двунаатрового фосфата сначала осаждается аморфный осадокъ, по составу приближающійся къ нейтральной соли. При стояніи (скорѣе при подкисленіи) осадокъ превращается въ мелкіе, блестящіе кристаллы двухкальціевого фосфата, $Ca_2H_2P_2O_8 = 2CaHPO_4$, которые не содержатъ воды, если они образовались при повышенной температурѣ, полученные же на холоду содержать $2H_2O$.

Эта соль растворяется въ водѣ не безъ измѣненія, потому что съ большимъ количествомъ воды она мутится и даетъ кислую жидкость съ аморфнымъ осадкомъ, составъ котораго приближается къ составу нейтральной соли. Эта реакція основывается, повидимому, на очень малой растворимости нормальной соли, вслѣдствіе чего наличные іоны связываются, образуя соль, тогда какъ соответствующій избытокъ водорода-іона получается въ водномъ растворѣ и обуславливаетъ кислую реакцію. Происходящіе здѣсь процессы можно представить формулой $3Ca'' + 2HPO_4'' = Ca_3P_2O_8 + 2H^+$, но нужно имѣть въ виду, что это превращеніе захватываетъ только часть имѣющагося вещества и что все сводится къ химическому равновѣсію, измѣняющемуся съ температурой и концентраціей.

Изъ болѣе кислыхъ растворовъ кристаллизуется, наконецъ, однокальціевый фосфатъ, $CaH_4P_2O_8$, въ блестящихъ кристаллахъ, которые, повидимому, растворяются въ большомъ количествѣ воды безъ разложенія, но съ меньшимъ количествомъ воды также выделяютъ аморфную, болѣе богатую кальціемъ соль, давая растворъ съ сильно кислой реакціей. Эта соль есть главная составная часть искусственнаго фосфорнокислаго удобрения, извѣстнаго подъ названіемъ суперфосфата. Его готовить разложеніемъ нормальнаго фосфата сѣрной кислотой по формулѣ $Ca_3P_2O_8 + 2H_2SO_4 = CaH_4P_2O_8 + 2CaSO_4$.

Изъ нормальнаго фосфорнокислаго кальция, главнымъ образомъ, состоитъ *томасовъ шлакъ*, побочный продуктъ при производствѣ желѣза, который образуется при удаленіи находящагося въ сыромъ желѣзѣ фосфора путемъ окислительнаго сплавленія въ присутствіи извести. Томасовъ шлакъ содержитъ въ себѣ избытокъ извести и поэтому во влажномъ воздухѣ быстро распадается въ очень тонкій порошокъ, который довольно хорошо разлагается водой и углекислотой. Поэтому его примѣняютъ въ качествѣ удобрения безъ предварительной обработки кислотой.

Апатитъ—минераль, кристаллизующійся въ гексагональныхъ призмахъ, представляетъ двойную соль фосфорнокислаго кальція и фтористаго или хлористаго кальція, $Ca_3(PO_4)_2Cl$ или $Ca_3(PO_4)_2Pt$; его составъ можно представлять собой такимъ образомъ, что водородъ трехъ соединительныхъ вѣсовъ фосфорной кислоты и одного галогеноводородной кислоты замѣнены кальціемъ. Такъ какъ соединительный вѣсъ кальція замѣняетъ два водорода, то наличные девять соединительныхъ вѣсовъ водорода фосфорной кислоты не могутъ быть замѣнены двузначнымъ кальціемъ; десятая единица значности связывается однозначнымъ фторомъ или хлоромъ.

Кислый фосфатъ кальція при накаливаніи теряетъ воду и переходитъ въ метафосфорнокислый кальцій, $Ca(PO_3)_2$. Эта соль имѣетъ значеніе, какъ исходный пунктъ для приготовления фосфора, который получается при сильномъ накаливаніи этой соли съ углемъ. Реакція: $3Ca(PO_3)_2 + 10C = 4P + Ca_3(PO_4)_2 + 10CO$; получаемый паръ фосфора превращается при охлажденіи въ желтый фосфоръ. Между тѣмъ въ настоящее время фосфоръ готовятъ въ электрической печи, причемъ, вѣроятно, пользуются смѣсью ортофосфорнокислаго кальція, кварцеваго песка и угля. Впрочемъ, подробности этого способа еще неизвѣстны.

Уксуснокислый кальцій. Кальціева соль уксусной кислоты (стр. 385) имѣетъ нѣкоторый интересъ, потому что она служитъ промежуточнымъ соединеніемъ при приготовленіи чистой уксусной кислоты изъ сырого продукта (древеснаго уксуса), получаемаго при сухой перегонкѣ дерева. Чтобы отдѣлнить уксусную кислоту отъ другихъ имѣющихся летучихъ, не кислыхъ веществъ, ее переводятъ въ соль и для этого пользуются известью, какъ самымъ дешевымъ основаніемъ. Растворъ сырой соли вынашивается досуха и довольно сильно прокаливается для разрушенія значительной части имѣющихся примѣсей. Въ такомъ видѣ соль идетъ въ продажу и въ особыхъ заводахъ перерабатывается на уксусную кислоту и другія вещества.

Уксуснокислый кальцій $Ca(C_2O_2H_3)_2$ —соль, очень легко растворимая въ водѣ; кристаллизуется съ $1H_2O$. При помощи сѣрной кислоты изъ нея получается въ свободномъ состояніи уксусная кислота.

При нагреваніи уксуснокислаго кальція съ избыткомъ извести получается металлъ: $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(OH)_2 = 2CH_4 + 2CaCO_3$ (стр. 385). Безъ прибавленія извести при накаливаніи получается другой продуктъ по уравненію $Ca(C_2O_2H_3)_2 = CaCO_3 + C_2H_4O$, такъ-называемый ацетонъ, безцвѣтная летучая жидкость, которая въ химической промышленности находится разнобразное примѣненіе.

Щавелевокислый кальцій. Мы уже указывали, что кальціева соль щавелевой кислоты, CaC_2O_4 , служитъ для открытія и отдѣленія кальція-іона. Щавелевокислый кальцій—чрезвычайно мало растворималъ въ водѣ соль, которая сейчасъ же образуется, какъ только іонъ щавелевой кислоты встрѣчается въ растворѣ съ кальціемъ-іономъ. Осадокъ практически нерастворимъ въ уксусной кислотѣ, но растворимъ въ разведенной соляной и азотной кислотахъ, вообще во всѣхъ сильныхъ кислотахъ, которыя даютъ растворимыя кальціевы соли.

Сила или электролитическая диссоциация щавелевой кислоты занимает среднее место между соляной и уксусной, поэтому, если щавелевокислый кальций облить водой, то растворяется весьма незначительное количество осадка, но от прибавления уксусной кислоты образуется такъ мало свободного водорода-иона, что наступитъ крайне незначительное изменение химическаго равновѣсія, т.-е. очень немного иона щавелевой кислоты связывается съ водородомъ-иономъ въ недиссоциированную щавелевую кислоту, и въ результатѣ является соответствующее незначительное увеличение растворимости. Такъ какъ растворимость щавелевокислаго кальция и безъ того весьма незначительна, то это увеличение не входитъ въ расчетъ при анализѣ.

Иначе бываетъ при прибавленіи сильно диссоциированной кислоты, напримеръ, соляной. Тогда въ растворъ вносится большое количество водорода-иона и соответственно этому, вслѣдствіе образования HC_2O_4' и $H_2C_2O_4$, исчезаетъ относительно много щавелевокислаго иона C_2O_4'' , который долженъ замѣщаться вновь переходящимъ въ растворъ щавелевокислымъ кальціемъ. Поэтому гораздо больше должно растворяться осадка и при достаточномъ количествѣ соляной кислоты все переходитъ въ растворъ.

По этой причинѣ при осажденіи кальція-иона иономъ C_2O_4 пользуются не растворомъ свободной щавелевой кислоты, которая вносила бы вредный водородъ-ионъ, но щавелевокислымъ аммоніемъ. Если растворъ самъ имѣетъ сильно кислую реакцію, то избытокъ водорода-иона можно устранить, прибавляя уксуснокислаго натра; ионъ уксусной кислоты, какъ ионъ слабой кислоты, вступаетъ въ соединеніе съ наибольшей частью водорода-иона, давая недиссоциированную уксусную кислоту и оставляя лишь безвредный остатокъ H' .

Осадокъ щавелевой кислоты, смотря по температурѣ, содержитъ различныя количества кристаллизационной воды и поэтому для количественнаго опредѣленія кальція его нельзя взвѣшивать, какъ таковой. При слабомъ прокачиваніи онъ переходитъ въ углекислый кальцій: $CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO$, но такъ какъ при этомъ легко можетъ получаться немного окиси кальція, то лучше накачивать его до яркочернаго каленія, причемъ онъ сплошь переходитъ въ окись кальція.

Кромѣ того, щавелевокислый кальцій является, какъ составная часть нѣкоторыхъ мочевыхъ камней, и чрезвычайно распространенъ почти во всѣхъ растеніяхъ, въ клеткахъ, которыхъ можно легко замѣтить подъ микроскопомъ сравнительно крупныя прозрачныя очкадры воднаго щавелевокислаго кальция, по своему очертанію напоминающаго конфорты.

Карбидъ кальція. При дѣйствіи углерода на известъ при высокой температурѣ, происходитъ реакція $CaO + 3C = CaC_2 + CO$. Получающееся соединеніе называется *карбидомъ кальція* и съ нѣкотораго времени готовится въ очень широкихъ размѣрахъ для превращенія въ ацетиленъ (стр. 392).

Реакцію ведутъ въ электрической печи (рис. 109; печь сложена просто изъ огнеупорныхъ кирпичей). Однако, процессъ не имѣетъ ничего общаго съ электролизомъ, и токъ служитъ только для полученія

необходимой высокой температуры и для доставления больших количеств энергии, которая требуется реакции.

Чистый карбид кальция представляет почти бесцветные кристаллы. Технический продукт является в видѣ темносѣрой, состоящей изъ неправильныхъ кусковъ массы съ характернымъ запахомъ фосфористаго водорода, который, впрочемъ, зависитъ отъ примѣсей. Плотность его—3,22; плавится онъ только при температурѣ бѣлаго каленія.

Важнѣйшей реакціей карбида является реакция съ водой, причемъ онъ разлагается на гидратъ окиси кальция и ацетиленъ: $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$. При этомъ освобождается громадное количество тепла, такъ что если давать доступъ воды къ большому количеству карбида, то температура можетъ подниматься до краснаго каленія. Но при такихъ условіяхъ ацетиленъ разлагается и получается плохо свѣтящій газъ. Поэтому оказываются лучше ацетиленовые аппараты, въ которыхъ карбидъ попадаетъ въ большое количество воды, или же раскалывація устраняется какимъ-нибудь инымъ путемъ.

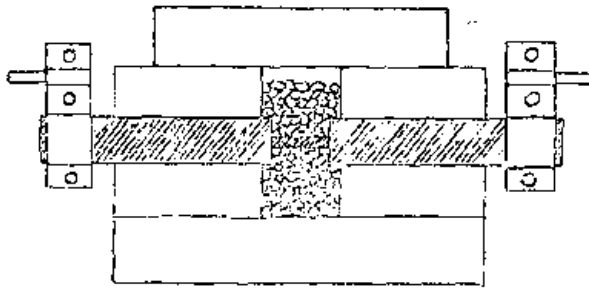


Рис. 109.

* Задача приготовить автоматическій ацетиленовый аппаратъ, которая кажется легко разрѣшимой по принципу стр. 88 и 89, въ дѣйствительности оказалась весьма затруднительной. Съ одной стороны, это лежитъ въ только-что указанномъ обстоятельствѣ, съ другой—въ томъ, что карбидъ кальция энергично реагируетъ уже съ парами воды и поэтому трудно устранить такъ-называемое послѣдствіе, т. е. продолжающееся выдѣленіе газа, когда аппаратъ долженъ оставаться въ покой.

* Вредное вліяніе слабого накаливанія на ацетиленъ можно легко показать наглядно, если пропускать газъ черезъ горизонтальную трубку, прежде чѣмъ онъ поступитъ въ горѣлку; пока трубка остается холодной, пламя свѣтится очень ярко, но какъ только ее нагрѣть хотя бы до темнокраснаго каленія, пламя становится почти совершенно не свѣтящимся и въ трубкѣ осѣдаетъ уголь.

Силикатъ кальция и стекло. Силикаты кальция встрѣчаются въ природѣ въ чистомъ состояніи и образуютъ мало распространенные первичные минералы (воластонитъ). Напротивъ, въ соединеніи съ другими силикатами силикатъ кальция является составной частью очень многихъ природныхъ минераловъ.

Точно такъ же кремниевый кальцій, какъ химическій продуктъ, самъ по себѣ не имѣетъ значенія, но, наоборотъ, въ смѣси съ силикатами щелочныхъ металловъ играетъ важную роль. Эти смѣси образуютъ *стекло*, известный, стойкій и прозрачный матеріалъ, применение котораго проникаетъ во все сферы повседневной жизни, во все отрасли техники, искусства и науки.

Стекло представляетъ смѣсь силиката калия или натрия съ силикатомъ кальція. Это — составъ обыкновеннаго стекла, употребляемаго для оконъ и посуды. Для специальныхъ цѣлей применяются еще другіе окислы металловъ и, вмѣсто кремневой кислоты, также фосфорная и борная кислоты.

Химическій составъ хорошаго стекла отвѣчаетъ приблизительно формулѣ $A_2CaSi_3O_{14}$, гдѣ A — калий или натрій, или же оба. Впрочемъ, обыкновенное стекло большей частью бѣднѣе кремневой кислотой, потому что при такомъ условіи оно легче плавится.

Стекло—вещество аморфное, какъ это выходитъ на основаніи его изотропнаго свойства и отсутствія определенной точки плавленія. Нѣкоторыя стекла обнаруживаютъ тенденцію къ частичной кристаллизаци; это явленіе называютъ „разстекловываніемъ“ и стараются устранить такое состояніе, измѣняя отношенія частей въ смѣси. Разстекловываніе наступаетъ, впрочемъ, у всехъ стеколъ, если они очень долго находились при температурѣ, лежащей вблизи температуры ихъ размягченія; однако, у хорошихъ стеколъ оно совершается чрезвычайно медленно.

Въ то время, какъ щелочные силикаты довольно быстро растворяются водой, стекло можетъ весьма хорошо выдерживать дѣйствіе воды. Меньше всего оно разрушается кислотными растворами; чистая вода дѣйствуетъ сильнѣе, но сильнѣе всего щелочные растворы. Подвергая стекло нѣкоторое время дѣйствію водяного пара, можно сдѣлать поверхность стеклянныхъ аппаратовъ болѣе устойчивой. Впрочемъ, устойчивость сильно зависитъ отъ состава стекла; она тѣмъ меньше, чѣмъ бѣднѣе стекло кремневой кислотой и тѣмъ богаче щелочами. Затѣмъ наблюдается замѣчательное отношеніе, что стекло, содержащее *только* кали или натръ, оказывается гораздо устойчивѣе, чѣмъ содержащее одновременно обѣ щелочи.

* Вслѣдствіе стремленія экономить на топливѣ, стеклянные заводы прежде обыкновенно изготовляли легкоплавкое, очень богатое щелочами стекло, такъ что плохое качество, малая устойчивость, такого стекла сдѣлалось сушимъ бѣдствіемъ для лабораторій. Научныя изслѣдованія, которыя производились въ этомъ направленіи и относительно которыхъ кое-что было сообщено выше, скоро привели къ целесообразному соотношенію важныхъ для техники факторовъ, и въ настоящее время во многихъ мѣстахъ, особенно въ Іспіи, производится стекло для аппаратовъ, доброкачественность котораго значительно превосходитъ прежніе лучшіе сорта стекла.

Дѣйствіе воды на стекло состоитъ въ томъ, что въ растворъ переходитъ щелочь и щелочный силикатъ, а остается водный, болѣе бѣдный щелочью силикатъ. Этотъ процессъ весьма значительно усиливается съ повышеніемъ температуры, и выше 200° никакое стекло не выдерживаетъ дѣйствія воды.

Для изготовленія стекла идетъ двуокись кремнія (кварцевый песокъ), углекислый калий или натръ и углекислый кальцій. Составныя части, смѣшанныя въ правильныхъ отношеніяхъ, сначала держатъ довольно долго при слабо-красномъ каленіи, причеиъ образуются силикаты, но не происходитъ плавленія, а только спеканіе. Это дѣлается для того, чтобы масса не выбрасывалась изъ сосудовъ, вслѣдствіе усиленнаго выдѣленія углекислаго газа. Затѣиъ спекшаяся масса плавится при болѣе высокой температурѣ и остается при этой температурѣ достаточно долго, чтобы пузырьки газа успѣли выдѣлиться и нерастворившіеся куски массы могли осѣсть на дно.

Если переработка стекла происходитъ наливаніемъ въ формы, то оно примѣняется въ такомъ именно жидкомъ состояніи. Но болѣею частью стекло „выдувается“, и для этого пониженіемъ температуры его нужно довести до болѣе значительной вязкости. Выдуваніе стекла представляетъ процессъ формованія съ помощью *поверхностнаго натяженія*. Набираютъ нѣкоторое количество жидкаго стекла на желѣзаную трубку („дудку“) и надуваютъ, какъ мыльный пузырь. Получающіеся основная форма есть полый шаръ; при содѣйствіи силы тяжести и центробѣжной силы, а также съ помощью нагрѣванія и охлажденія изготовляемаго предмета въ различныхъ мѣстахъ можно придавать ему разнообразныя формы.

Для многихъ, иионно болѣе мелкихъ и болѣе сложныхъ, аппаратовъ стекло въ формѣ трубокъ различной толщины стѣнокъ и діаметра перерабатывается на пальной *лампѣ*. Трубки получаютъ такимъ образомъ, что, раздувши шаръ, приплавляютъ на полюсы, противоположные трубкѣ, желѣзныя стержени и быстро растягиваютъ двѣ точки прикрѣпленія. Получается сильно растянутый эллипсоидъ, средняя часть котораго очень мало отличается отъ цилиндра. При обработкѣ на лампѣ пользуются опять тѣми же самыми двумя техническими вспомогательными средствами, *поверхностнымъ натяженіемъ* и соотвѣствующимъ нагрѣваніемъ.

* Стекланные предметы, получившіе форму, должны „остужаться“ и притомъ тѣмъ осторожнѣе, чѣиъ они толще и больше. Охлажденіе состоитъ въ томъ, что даютъ температурѣ стекла понижаться только очень медленно. Быстро охлажденное стекло имѣетъ внутреннія напряжения, которыя возникаютъ слѣдующимъ образомъ. При быстромъ охлажденіи низкая температура быстро достигается на поверхности, и наружный слой затвердѣваетъ, тогда какъ внутренніе слои еще очень сильно нагрѣты. Значитъ, внѣшній объемъ куска соотвѣтствуетъ объему, который имѣла внутренняя часть при высокой температурѣ, и когда кусокъ совершенно охладится, то внутренняя часть стремится сократиться и, вслѣдствіе этого, оказываетъ на наружный слой давленіе, направленное внутрь; у быстро охлажденнаго толстаго стекла оно настолько велико, что специально приготовленные „батавскія слезки“ при незначительномъ поврежденіи поверхности растрескиваются моментально въ мелкіе кусочки. Напротивъ, при очень медленномъ охлажденіи различныя части куска все время имѣютъ довольно одинаковую температуру и внутреннія напряжения не могутъ возникнуть.

Стекло правильной формы, наиримѣръ, цилиндрическія стекланныя трубки, не нужно бываетъ болѣею частью остужать, потому что на-

примѣсян распределяются симметрично и потому иногда даже бываютъ полезны.

Стекло, состоящее изъ чистаго силиката, кальція и щелочнаго силиката, безцвѣтно. Для низкихъ сортовъ берутъ менѣе чистый матеріалъ; примѣся, желѣза сообщаютъ стеклу извѣстный темно-зеленый и бурый цвѣтъ бутылочнаго стекла. Въмѣсто углекислаго натра, примѣняется иногда болѣе дешевый сѣрниокислый натръ; въ такомъ случаѣ прибавляютъ угая; образуется сѣрнистый натръ, который легче переводится кремниевой кислотой въ силикатъ. Такое стекло содержитъ большей частью немного сѣрниокислаго натра или даже сѣрнистаго натра, что иногда можетъ давать при химическихъ работахъ значительныя ошибки.

Прибавляя различные окислы металловъ, получаютъ цвѣтные стекла. Такъ, кобальтъ даетъ синее стекло, окись мѣди и окись хрома зеленое, окись желѣза желтое до бурого, окись марганца фіолетовое. Далѣе, стекло имѣетъ замѣчательную способность растворить въ себѣ различные металлы въ коллоидальномъ состояніи. При этомъ получаютъ весьма интенсивныя цвѣта: рубиновый отъ мѣди или золота, желтый отъ серебра. Даже уголь растворяется въ расплавленномъ стеклѣ и сообщаетъ ему интенсивную желтобурюю окраску.

Молочное стекло получается отъ прибавленія фосфата кальція (костяная зола) или окиси цинка, которые не растворяются въ стеклѣ и поэтому дѣлаютъ его бѣлымъ и непрозрачнымъ.

Соединительный вѣсъ кальція. Несмотря на большую важность этого числа, съ которымъ приходится имѣть дѣло почти во всѣхъ анализахъ минераловъ и водъ, мы еще пока не знаемъ его съ достаточной точностью. Такъ какъ результаты имѣющихся опредѣленій, которые, разумѣется, не отвѣчаютъ настоящимъ болѣе строгимъ требованіямъ, предъявляемымъ къ такимъ опредѣленіямъ, очень близко подходятъ къ $Ca = 40$, то на этомъ числѣ и успокоились, тѣмъ болѣе, что еще въ наше время у многихъ химиковъ имѣется представленіе, что соединительныя вѣса выражаются цѣлыми числами. Новѣйшія изслѣдованія, еще незаконченныя, указываютъ на нѣсколько большую величину, именно около $Ca = 40,1$.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

Magnii.

Обшія свѣдѣнія. Магній относится къ кальцію такъ же, какъ натрій къ калию. Эта связь выражается не только въ соединительныхъ вѣсахъ, но и въ сходствѣ съ другими членами этой группы. Именно она проявляется въ томъ, что магній встрѣчается еще чаще кальція и что по своимъ свойствамъ магній болѣе отличается отъ кальція, чѣмъ послѣдній отъ соответствующихъ элементовъ съ болѣе широкимъ соединительнымъ вѣсомъ, напримѣръ, стронція и барія.

Что въ магнезіальныхъ соляхъ имѣется элементарный металлъ, это считалось несомнѣннымъ съ того времени, какъ, благодаря работамъ Деви, то же самое призвано было для кали и натра, самый же металлъ былъ полученъ только Вулканомъ съ помощью электролиза расплавленной хлористой соли.

* Можно производить электролизъ во время лежкіи, если взять въ качествѣ электролита расплавленный карналлитъ и пользоваться приборомъ, изображеннымъ на рис. 110. Перегородка и продолженіе тигля сдѣланы изъ асбестоваго картона; катодомъ служитъ желѣзная проволока, анодомъ — тонкій уголь вольтовой дуги. Сила тока составляетъ 3—10 амперъ.

Въ настоящее время магній готовится электролизомъ въ очень большомъ количествѣ и употребляется для различныхъ цѣлей. Магній — бѣлаго цвѣта, довольно тягучій металлъ, на воздухѣ сохраняется очень хорошо, мало измѣняется также холодной водой, но въ кипящей водѣ медленно выдѣляетъ водородъ. Въ разведенныхъ кислотахъ онъ растворяется очень быстро съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Точка плавленія лежитъ около 750° ; при бѣломъ каменіи — улетучивается.

При накаливаніи на воздухѣ магній горитъ ослѣпительно бѣлымъ свѣтомъ, который находитъ различное примѣненіе. Въ особенности легко дѣлать при свѣтѣ магнія фотографическіе моментальные снимки. Для этого употребляютъ магній въ видѣ порошка, который или вдвуютъ въ пламя, или же сжигаютъ, смѣшавши съ бертолетовой солью или хлорнокислымъ калиемъ, а также съ марганцовокислымъ калиемъ.

* Первый приемъ имѣетъ то преимущество, что тратится сравнительно немного металла, и при томъ, если для идуванія магнія пользоваться, вмѣстѣ воздуха, чистымъ кислородомъ, и тотъ недостатокъ, что освѣщеніе

длится сравнительно долго, около 0,3 секунды. Второй приемъ требуетъ большаго количества металла, но освѣщеніе длится только 0,1 секунды или меньше. Впрочемъ, послѣдняя указанная смѣсь довольно опасна, такъ какъ легко взрывается; поэтому не слѣдуетъ готовить ее въ большомъ количествѣ.

* Для другихъ цѣлей, когда требуется временный яркій свѣтъ, также примѣняется магній, который въ видѣ ленты сжигаютъ въ лампахъ особой конструкціи; точно такъ же его прибавляютъ къ фейерверкамъ.

Магній при высокой температурѣ является энергичнымъ восстановителемъ. При накаливаніи съ порошкомъ магнія можно получать кремній, боръ и большинство другихъ металловъ изъ ихъ кислородныхъ соединений, причемъ магній переходитъ въ окисъ магнія.

Магній-ионъ. Подобно другимъ элементамъ этой группы, магній образуетъ только одинъ видъ ионовъ, двузачный ионъ Mg^{++} . Этотъ ионъ безцвѣтенъ и легко распознается цѣлымъ рядомъ реакцій осажде-нія. Теплота образованія іона изъ металла равняется $456J$ ($109K$).

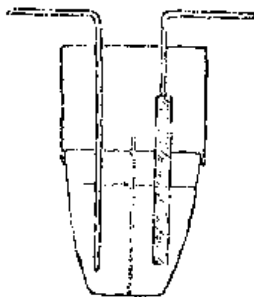


Рис. 110.

Какъ особенно характерный признакъ, слѣдуетъ указать, что съ гидроксидомъ-іономъ Mg^{++} образуетъ весьма трудно растворимый гидратъ окиси, который осаждается изъ растворовъ, содержащихъ магній-іонъ, отъ прибавленія растворимыхъ гидратовъ окисей щелочныхъ и другихъ щелочноземельныхъ металловъ. Для открытія и опредѣленія Mg^{++} лучше всего пользоваться фосфорнокислой амміакъ-магнезіей, $MgNH_4PO_4$, которая выпадаетъ въ видѣ нецо кристаллическаго осадка, содержащаго кристаллизированную воду, если къ раствору магній-іона прибавить іонъ фосфорной кислоты вмѣстѣ съ амміакомъ. Обыкновенно употребляется съѣсъ фосфорнокислаго натра съ амміакомъ. Предварительно должны быть удалены изъ раствора остальные щелочноземельные, а также всѣ тяжелые металлы, что обыкновенно бываетъ при систематическомъ ходѣ анализа.

Магній-іонъ не имѣетъ сильныхъ физиологическихъ или медицинскихъ дѣйствій; однако, вкусъ его ясно горькій. Онъ не играетъ особенной роли въ организмахъ, хотя, благодаря частому нахожденію на земной поверхности, большей частью въ нихъ находится.

Гидратъ окиси магнія и окись магнія. Изъ растворовъ, въ которыхъ Mg^{++} встрѣчается съ OH^- , сейчасъ же выделяется гидратъ окиси магнія въ видѣ бѣлаго, слегка студенистаго осадка; осадокъ, хотя и трудно, но все-таки замѣтно растворяется въ водѣ, потому что на влажной лакмусовой бумагѣ онъ даетъ ясныя синія пятна. На основаніи извѣстныхъ законовъ (стр. 423), растворимость уменьшается въ растворахъ, содержащихъ гидроксидъ-іонъ. Присутствіе магній-іона дѣйствуетъ въ такомъ же смыслѣ, если не получается новыхъ соединеній.

Полидному, этому противорѣчатъ тотъ фактъ, что магнезія растворяется замѣтно въ амміакѣ и обильно во всѣхъ амміачныхъ соляхъ, напримеръ, въ хлоридомъ аммоніи. Между тѣмъ это объясняется слѣдующимъ образомъ. Амміакъ—слабо диссоциирующее основаніе; следовательно, когда въ растворѣ встрѣчаются аммоній-іонъ и гидроксиль-іонъ, то наибольшая часть ихъ будетъ соединяться въ недиссоциирующій гидратъ окиси аммонія, т.-е. амміакъ. Если теперь немного магнезіи облить водою, то, какъ указано, нѣкоторая небольшая часть ея переходитъ въ растворъ, такъ какъ образуетъ магній-іонъ и гидроксиль-іонъ. Если къ этому раствору прибавить болѣе значительныя количества NH_4^+ , то они удаляютъ наибольшую часть гидроксиль-іона и дальнѣйшее количество гидрата окиси магнія должно переходить въ растворъ, чтобы получилось произведеніе растворимости (стр. 424). Вновь растворившіяся количества гидроксильнаго іона опять уносятся, и это продолжается до тѣхъ поръ, пока не растворится вся магнезія, или же установится равновѣсіе между гидроксильнымъ и аммонійнымъ іонами.

Изъ этого разсужденія понятно также, почему амміачныя соли гораздо сильнѣе содѣйствуютъ растворенію, чѣмъ свободный амміакъ. Во-первыхъ, послѣдній гораздо меньше диссоциированъ, т.-е. содержитъ сравнительно мало аммонія-іона, съ другой—онъ заключаетъ въ себѣ гидроксиль-іонъ и тѣмъ самымъ уменьшаетъ растворимость гидрата окиси магнія.

Такое отношеніе гидрата окиси магнія служитъ важнымъ аналитическимъ признакомъ.

При нагреваніи гидратъ окиси магніи очень легко теряетъ воду и переходитъ въ ангидридъ, окись магніи или *магнезію*, MgO . Магнезія—бѣлый, очень легкій порошокъ, который обыкновенно готовится нагреваніемъ основнаго углекислаго магніи (см. ниже) и поэтому называется *Magnesia usta* или жженая магнезія; она примѣняется въ медицинѣ, какъ легкая щелочь.

Магнезія выдерживаетъ очень высокія температуры, не плавясь, и поэтому употребляется для плавки печей, въ которыхъ получаются высокія температуры. То же самое обстоятельство обуславливаетъ значительную силу свѣта горящаго магніи.

При смачиваніи водой слабо прокаленная магнезія поглощаетъ ее, давая снова съ небольшимъ разогрѣваніемъ гидратъ окиси магніи. Сильно прокаленная магнезія спекается, превращаясь въ кристаллическую, и теряетъ свою способность соединяться въ водой.

Для техническихъ цѣлей магнезія получается или прокачиваніемъ природнаго углекислаго магніи, или разложаніемъ съ помощью извести хлористаго магніи, который въ большихъ количествахъ является отбросомъ при добываніи хлористаго калия изъ карналлита.

Хлористый магній—соли, весьма легко растворимая въ водѣ и расплывающаяся на воздухѣ; изъ очень концентрированныхъ растворовъ она кристаллизуется на холоду съ $6H_2O$. Нагрѣваніемъ нельзя обезводить безъ разложения соли, содержащую кристаллизационную воду, потому что она теряетъ хлористый водородъ, причемъ даетъ окись магніи или основную хлористую соль: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$. этой реакціей пользуются въ широкихъ размѣрахъ для полученія соляной кислоты; въ новѣйшее время она приобрѣла болѣе важное значеніе, потому что начинаютъ извлекать прежде весьма обильный источникъ соляной кислоты отъ фабрикаціи соли по способу Леблана. Поэтому на тѣхъ содовыхъ заводахъ, гдѣ работаютъ по амміачному способу, много идетъ магнезіи для разложения получаемаго хлористаго аммонія (стр. 471), такъ какъ хлористый магній гораздо легче разлагается водянымъ паромъ, нежели хлористый кальцій.

Съ хлористымъ калиемъ или аммоніемъ хлористой магніи образуетъ двойныя соли, изъ которыхъ наиболѣе важной является *карналлитъ*, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$,—соли, встрѣчающаяся въ природѣ. Она находится въ Стассфуртѣ и другихъ мѣстахъ средней и сѣверной Германіи въ громадныхъ массахъ и кристаллизацией при нагреваніи раздѣляется на свои составныя части. Довольно сложныя отношенія равновѣсія, имѣющія мѣсто въ такихъ растворахъ, показываютъ, что вообще наиболѣе цѣлесообразно работать при высокихъ температурахъ. Если, на примѣръ, нагревать карналлитъ безъ прибавленія воды, то онъ становится жидкимъ при 176° и выдѣляетъ большую часть хлористаго калия въ твердомъ видѣ; при охлажденіи почти весь остатокъ хлористаго калия выкристаллизовывается въ формѣ карналлита и хлористый магній остается въ маточномъ растворѣ.

Наибольшая часть хлористаго магніи, остающагося при выработкѣ калийныхъ солей, пока не находитъ примѣненія и спускается въ сточныя воды. Можно пожелать, чтобы скорѣе были изысканы технически

природные пути для искоренения этого вредного по многимъ соображениямъ пріема.

Сѣрноокислый магній, $MgSO_4$,—вещество, очень хорошо известное подъ названіемъ горькой соли (благодаря горькому вкусу, который замаскуетъ отъ магнія-іона); оно кристаллизуется обыкновенно съ $7H_2O$ въ ромбическихъ кристаллахъ, но въ зависимости отъ температуры можетъ появляться въ нѣсколькихъ различныхъ формахъ съ содержаниемъ воды отъ $12H_2O$ до $1H_2O$. Маловодный сѣрноокислый магній встрѣчается въ видѣ изморитъ въ стассфуртскихъ соляхъ. Растворенный сѣрноокислый магній образуетъ составную часть многихъ минеральныхъ водъ, которыя въ такомъ случаѣ носятъ названіе горькихъ водъ. Дѣйствіе горькой воды въ кишечномъ каналѣ совершенно одинаково съ мауберовой солью (стр. 463).

Съ сѣрноокислымъ калиемъ или аммоніемъ сѣрноокислый магній даетъ двойную соль состава $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Калийное соединеніе въ минералогіи называется швеецитъ и употребляется, какъ удобреніе.

Подъ именемъ *двойныхъ солей* разумеются кристаллическія соединенія нѣсколькихъ нейтральныхъ солей другъ съ другомъ. Это сочетаніе по существу бываетъ только въ твердомъ состояніи, потому что водные растворы такихъ двойныхъ солей показываютъ совершенно тѣ же самыя реакціи, какія свойственны іонамъ отдѣльныхъ солей, я не обнаруживаютъ реакцій, которыя могли бы принадлежать какому-нибудь новому іону. Опредѣленіе нормального вѣса этихъ водныхъ растворовъ также доказываетъ, что здѣсь не имѣется соединенія отдѣльныхъ солей въ замѣтномъ размѣрѣ, потому что, напримѣръ, пониженія точки замерзанія равняются суммѣ пониженій, которыя соответствуютъ отдѣльнымъ солямъ при тѣхъ же самыхъ условіяхъ.

Впрочемъ, это касается прежде всего слабыхъ растворовъ. Въ концентрированныхъ растворахъ нѣкоторыя явленія указываютъ на то, что въ нихъ до нѣкоторой, правда, незначительной, степени происходятъ соединеніе.

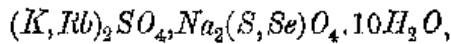
Обыкновенно двойныя соли труднѣе растворимы въ водѣ, чѣмъ ихъ компоненты. Если различіе въ растворимости велико, то такія двойныя соли легко кристаллизуются изъ растворовъ, въ которыхъ соединены компоненты. Но если растворимость тѣхъ и другихъ одинаковаго порядка, то отъ температуры и количественныхъ отношеній зависитъ, получаютъ ли при сгущеніи кристаллы двойной соли, или же одинъ изъ компонентовъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно получать двойныя соли только изъ растворовъ, которые содержатъ большой избытокъ одного изъ компонентовъ. Такъ бываетъ, напримѣръ, при кристаллизаціи карбоната, получаемого только изъ растворовъ съ большимъ избыткомъ хлористаго магнія.

Составъ двойныхъ солей обыкновенно таковъ, что отдѣльныя соли имѣютъ *одну* общій іонъ, катионъ или анионъ. Двойныя соли съ разными катионами и анионами хотя и встрѣчаются, но значительно рѣже. Одна такая соль, *пашинитъ*, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, находится въ Стассфуртѣ.

Слѣдуетъ отличать отъ двойныхъ солей *коплексыя соли*. Онѣ также могутъ образоваться изъ двухъ простыхъ солей, но въ растворахъ

обнаруживают иныя реакціи и, следовательно, указывают на образование новых веществ (ионов). Поздѣе, при описаніи цѣкоторыхъ комплексныхъ солей подробнѣе будетъ сообщено объ этомъ интересномъ классѣ соединений. Щелочные и щелочноземельные металлы не образуютъ катионовъ въ комплексныхъ соляхъ.

Далѣе, нужно отличать *изоморфныя смѣси*. Онѣ получаютъ при общей кристаллизаціи изоморфныхъ солей; такъ, напримѣръ, смѣшанный растворъ сѣрнокислаго рубидія и цезія или сѣрнокислаго и селенокислаго натрія дастъ кристаллы, по составу представляющіе также сумму обѣихъ составныхъ частей. Отъ двойныхъ солей эти смѣси отличаются тѣмъ, что составлены не въ стехіометрическихъ отношеніяхъ или же только случайно въ таковыхъ, т. е. измѣняютъ свой составъ непрерывно съ измѣненіемъ раствора, изъ котораго осаждаются. Поэтому составъ ихъ не можетъ выражаться обыкновенными химическими формулами, но только формулами съ неопредѣленнымъ или непрерывно измѣняющимся коэффициентомъ и обыкновенно ихъ пишутъ въ формѣ



причемъ въ скобкахъ указываютъ и отдѣляютъ запятой элементы, которые взаимно замѣщаются въ какомъ угодно отношеніи.

Напротивъ, двойныя соли всегда подчиняются стехіометрическимъ отношеніямъ и потому могутъ выражаться химической формулой съ опредѣленнымъ цѣлымъ коэффициентомъ.

Углекислый магній, $MgCO_3$, — трудно растворимая въ водѣ соль, встрѣчающаяся въ природѣ въ большихъ массахъ. Какъ минераль, онъ носитъ названіе магнезита или горькаго шпата и кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, изоморфныхъ съ известковымъ шпатомъ.

При смѣшиваніи растворовъ, содержащихъ іоны магнія и угольной кислоты, выпадаетъ бѣлый студенистый осадокъ, причемъ выделяется углекислота. Этотъ осадокъ — не чистый углекислый магній, но измѣняющаяся смѣсь карбоната и гидрата окиси. Чѣмъ выше температура и чѣмъ сильнѣе разжиженіе, тѣмъ больше осадокъ содержитъ гидрата и тѣмъ меньше карбоната. Промытый водой и высушенный при низкой температурѣ, этотъ основной карбонатъ магнія въ видѣ легкаго и рыхлаго порошка поступаетъ въ продажу и применяется для медицинскихъ цѣлей, какъ легкая щелочь. Онъ носитъ названіе *Magnesia alba* (бѣлая магнезія).

* Причина этой реакціи лежитъ въ гидролизѣ, который испытываетъ карбонатъ, и въ трудной растворимости гидрата окиси магнія. Въ водномъ растворѣ карбоната кальція также происходитъ гидролизъ и при дѣйствіи воды изъ іона CO_3^{--} образуются іоны HCO_3' и OH' . Но такъ какъ гидратъ окиси кальція гораздо болѣе растворимъ, нежели карбонатъ, то произведеніе растворимости перваго не достигается, несмотря на присутствіе гидроксильна, и растворъ при щелочной реакціи все-таки не выделяетъ гидрата окиси. Равнымъ образомъ, при комбинаціи іоновъ Ca^{++} , CO_3^{--} , HCO_3' и OH' , какъ это бываетъ въ случаѣ какой-нибудь соли кальція съ растворимымъ карбонатомъ, произведеніе растворимости углекислаго кальція достигается гораздо раньше, чѣмъ для

гидрата окиси, а потому, несмотря на гидролизъ, происходитъ осажденіе нейтральнаго карбоната. Наоборотъ, у магія при такихъ отношеніяхъ произведеніе растворимости гидрата окиси достигается приблизительно одновременно съ карбонатомъ.

Изъ основного карбоната можно быть приготовленъ нейтральный, если его изболтать въ водѣ и продувать углекислоту. Спустя некоторое время образуются кристаллическія корки гидрата $MgCO_3 + 3H_2O$. Если его обработать большимъ количествомъ воды, а именно при нагреваніи, то онъ снова переходитъ въ основной гидратъ.

Съ углекислыми щелочами карбонатъ магія образуетъ различныя двойныя соли. Одна изъ нихъ, $MgCO_3 \cdot KHSO_3 \cdot 4H_2O$, выдѣляется, если углекислый магіій смѣшать съ растворомъ хлористаго калия и пропускать подъ давленіемъ углекислоту; одновременно образуется хлористый магіій, остающійся въ растворѣ. Двойная соль распадется, при обработкѣ перегрѣтымъ водянымъ паромъ, на углекислый калий—въ растворѣ, и углекислый магіій—въ осадкѣ; при этомъ выдѣляется углекислота. Указанными реакціями пользуются для полученія углекислаго калия изъ хлористаго калия (стр. 437).

Другая двойная соль углекислаго магія съ углекислымъ кальціемъ образуетъ мощныя горныя массы и минералогически называется *доломитомъ*; составъ ея— $CaCO_3, MgCO_3$.

* Прежде доломитъ считался изоморфной смѣсью двухъ карбонатовъ, тѣмъ болѣе, что они дѣйствительно изоморфны. Между тѣмъ уже правильный составъ, отвѣчающій формулѣ, дѣлается вѣроятнымъ предположеніе относительно химическаго соединенія, и въ недавнее время доказано, что доломитъ, несмотря на то, что кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, однако, относится къ другой группѣ тригональной системы, нежели два отдѣльныхъ карбоната, такъ что онъ не можетъ быть изоморфнымъ съ ними, хотя формы весьма сходны по виду. Дальнѣйшее основаніе, говорящее противъ изоморфизма, заключается въ томъ, что свойства (напримѣръ, плотность) доломита не равняются среднимъ значеніямъ свойствъ обѣихъ составныхъ частей, но въ опредѣленной степени отклоняются, что опять-таки служитъ признакомъ химическаго соединенія.

* Существуетъ масса известковыхъ шпатовъ, содержащихъ карбонатъ магія, а равно часто бываютъ горькіе шпаты съ известью. Это—дѣйствительно изоморфныя смѣси, но содержаніе примѣси никогда не превышаетъ нѣсколькихъ процентовъ. Это связано съ тѣмъ, что многіе изоморфныя вещества не могутъ кристаллизовываться другъ съ другомъ во всѣхъ отношеніяхъ, но лишь до извѣстнаго предѣла. Это совершенно сходно съ ограниченной взаимной растворимостью нѣкоторыхъ жидкостей. Такъ, известковый шпатъ можетъ изоморфно воспринимать нѣсколько процентовъ горькаго шпата и обратно, но въ такомъ случаѣ достигается предѣлъ смѣшенія и дальнѣйшее увеличеніе невозможно. Точно такъ же эвиръ можетъ поглощать нѣсколько процентовъ воды, а вода—около десяти процентовъ эвира, но не больше.

Фосфаты магія. Соединенія фосфорной кислоты и магія вообще не имѣютъ ни теоретическаго, ни практическаго интереса, исключая уже указанной фосфорнокислой амміакъ-магнезіи, образующейся въ ра-

створѣ соответствующихъ іоновъ. Въ такомъ случаѣ она выдѣляется въ видѣ осадка, трудно растворимаго въ амміачной водѣ, имѣеть составъ $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и встрѣчается въ природѣ тамъ, гдѣ имѣются условія для образованія, въ формѣ *струвита*. При нагреваніи она теряетъ амміакъ и воду и переходитъ въ пирофосфорнокислый магній, $Mg_2P_2O_7$. Въ такой формѣ взвѣшивается осадокъ при анализѣ. Въ кислотахъ растворяется очень легко, чистой водой разлагается, но амміачной водой можетъ промываться, не разлагаясь. Всѣ эти свойства объясняются закономъ дѣйствія массъ.

Какъ и всѣ реактивы имѣютъ общае значеніе, такъ и іонъ фосфорной кислоты можетъ употребляться, какъ реактивъ на магній-іонъ, съ такимъ же успѣхомъ, съ какими магній-іонъ, какъ реактивъ на фосфорнокислый іонъ. Для послѣдней цѣли служитъ „магнезіальная смѣсь“, смѣсь хлористаго магнія, хлористаго аммонія и амміака въ подномъ растворѣ. Гдѣ эта смѣсь встрѣчается въ растворѣ іонъ фосфорной кислоты, она сейчасъ же выдѣляетъ осадокъ фосфорнокислой амміакъ-магнезіи, который въ такомъ случаѣ служитъ для опредѣленія фосфорной кислоты (например, въ искусственныхъ удобренияхъ).

Изъ другихъ аніоновъ только аніонъ мышьяковой кислоты образуетъ подобный осадокъ; имъ пользуются для осажденія и опредѣленія мышьяковой кислоты, которую не трудно отличить отъ фосфорной кислоты, благодаря различному отношенію первоначальнаго раствора къ свѣродороду.

Сѣрнистый магній. Сильнымъ нагреваніемъ металлическаго магнія въ паряхъ сѣры получается сѣрнистый магній, MgS , въ видѣ желто-сѣрой массы. Водой онъ разлагается на свѣродородъ и магнезію: $MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S$. Поэтому при дѣйствіи свѣродорода на магнезію или сѣристаго аммонія на соли магнія въ растворѣ не получается сѣрнистый магній, но въ послѣднемъ случаѣ осаждается только магнезія.

Напротивъ, можно получить въ растворѣ сульфидратъ магнія, если въ воду, въ которой взмученъ гидратъ окиси магнія, пропускать свѣродородъ. Магнезія медленно, но въ больномъ количествѣ растворяется; впрочемъ, полученная жидкость весьма непостоянна и при выпариваніи сполна распадается на магнезію и свѣродородъ.

* Въ такомъ отношеніи опять можно узнать реакціи, которыя были указаны при сѣристомъ кальціи (стр. 499), только съ измѣненіями, обусловливаемыми трудной растворимостью гидрата окиси магнія, вѣдѣствіе которой разлагаемость сѣристыхъ соединеній магнія повышается, потому что выдѣлившійся гидратъ окиси магнія, какъ твердое вещество, не принимаетъ своимъ количествомъ дальнѣйшаго участія въ равновѣсіи и такимъ образомъ дѣлаетъ возможнымъ дальнѣйшее разложеніе въ томъ же самомъ направленіи.

Магнезіальные силикаты въ природѣ чрезвычайно распространены. *Талькъ* и *оміицъ*—безводные, *жировикъ* и *серпентинъ*—водные магнезіальные силикаты. Далѣе, очень много сложныя силикаты содержатъ кремнекислый магній, какъ составную часть.

Изъ всѣхъ легкихъ металловъ, имѣющихъ важное значеніе, магній представляетъ единственный, силикаты котораго противостоятъ вліянію

воды и угольной кислоты, так что они могут вновь образоваться при существующих на землѣ въ настоящее время условіяхъ (стр. 407). Это касается въ особенности водныхъ соединений; нахождение серпентина позволяетъ наблюдать медленное преобразование первобытной породы въ новое устойчивое соединеніе по ряду промежуточныхъ стадій.

Названные силикаты имѣютъ довольно разнообразный составъ и содержатъ, исключая оливина, больше кремнезема, чѣмъ соответствуетъ составу ортокремневой соли. Они отличаются своеобразной мягкостью и пластичными свойствами, связанными съ значительной устойчивостью по отношенію къ высокой температурѣ, на чемъ основывается ихъ примѣненіе. Сѣрной кислотой они большей частью легко разлагаются.

Азотистый магній, Mg_3N_2 , получается въ видѣ желтоватой пористой массы при накаливаніи докрасна металлическаго магнія въ газобразномъ азотѣ или аммиакѣ; водой разлагается энергично, давая аммиакъ и гидратъ окиси магнія: $Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$. Такимъ образомъ можно получить аммиакъ изъ свободного азота (стр. 337); однако, такой путь еще слишкомъ дорогъ для практическаго примѣненія.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ПЯТАЯ.

Стронцій, барій и бериллій.

Общая свѣдѣнія. Къ кальцію примыкаютъ два металла съ болѣе высокимъ соединительнымъ вѣсомъ, весьма сходные съ нимъ во многихъ отношеніяхъ и относящіяся къ нему такъ же, какъ рубидій и цезій къ калию. Это выражается не только въ соответственныхъ разностяхъ соединительныхъ вѣсовъ, но въ ихъ изоморфизмѣ, въ степени распространенія на земной поверхности и во многихъ другихъ отношеніяхъ. Общее резюме этихъ сходствъ будетъ дано въ концѣ этой главы.

Два указанныхъ металла называются *стронціемъ* и *баріемъ*. Хотя они встрѣчаются гораздо рѣже кальція, но не могутъ быть названы рѣдкими элементами въ смыслѣ рубидія и цезія. Напротивъ, они достаточно часто встрѣчаются, такъ что оба были признаны за элементы уже въ восемнадцатомъ столѣтіи (стронцій въ 1729 г. Голе, барій въ 1774 г.—Шееле) и ихъ соединенія нашли примѣненіе для разнообразныхъ цѣлей.

Стронцій ($Sr=87,61$) встрѣчается въ природѣ, главнымъ образомъ, въ видѣ сульфата и карбоната. Металлическій стронцій довольно легко можетъ получаться при электролизѣ расплавленной хлористой соли; затѣмъ изъ амальгамы, образующейся дѣйствіемъ амальгамы натрія на концентрированный растворъ хлористаго стронція, послѣ отгонки ртути. Это—желтоватый, тягучій металлъ, сильно дѣйствующій на воду уже при обыкновенной температурѣ.

Стронцій даетъ исключительно двузначный іонъ Sr^{++} , растворы котораго безцвѣтны и теплота образованія—501K(120K).

Окись стронція, SrO , получается накаливаніемъ карбоната или, легче, нитрата. Диссоціація углекислаго стронція происходитъ значи-

тельно труднее, т.-е. при разных температурах диссоциационное давление гораздо меньше, чѣмъ у углекислаго кальция (стр. 491). Съ водой сильно разогрѣваясь, окись стронція даетъ гидратъ; его можно получать прямо изъ углекислаго стронція при накаливаніи въ токѣ водяного пара; въ такомъ случаѣ разложение идетъ легче, чѣмъ безъ пара. Причиной этого, съ одной стороны, та, что водяной паръ понижаетъ парціальное давление углекислоты (стр. 492), съ другой — та, что, вмѣсто окиси, образуется ниже стойкій гидратъ окиси.

Гидратъ окиси стронція легче растворится въ водѣ, чѣмъ гидратъ кальция. Изъ насыщеннаго при нагреваніи раствора при охлажденіи выдѣляются водные кристаллы $Sr(OH)_2 + 8H_2O$. Растворъ показываетъ свойство сильнаго основанія, а измѣреніе электропроводности обнаруживаетъ значительную диссоціацію на іоны Sr^{++} и $2OH^{-}$.

Углекислый стронцій встрѣчается какъ минералъ и называется *стронціанитомъ*; онъ кристаллизуется въ ромбическиххъ формахъ, изоморфныхъ съ арагонитомъ (стр. 494); форма, соответствующая известковому шпату, неизвѣстна. При взаимодействіи іоновъ Sr^{++} и CO_3^{--} въ водныхъ растворахъ выпадаетъ углекислый стронцій въ видѣ бѣлаго, скоро кристаллизующагося осадка, очень трудно растворимаго въ водѣ.

Стронціанитъ служитъ неходнымъ матеріаломъ для добыванія прочихъ соединений стронція. Другія соли легко можно приготовить изъ него, потому что угольная кислота вытѣсняется почти всеми кислотами. Чтобы перевести стронціанитъ въ гидратъ окиси (что важно вследствие примѣненія гидрата окиси стронція въ сахарной промышленности), его накаливаютъ въ токѣ водяного пара. При накаливаніи съ углемъ онъ также переходитъ въ окись стронція: $SrCO_3 + C = SrO + 2CO$. Водяной паръ облегчаетъ реакцію: $SrCO_3 + C + H_2O = Sr(OH)_2 + 2CO$.

Сѣрноокислый стронцій, $SrSO_4$, бѣлаго цвѣта, трудно растворимая въ водѣ соль, встрѣчается въ природѣ въ видѣ *целестина* (такъ называется, благодаря сильной окраскѣ отъ постоянныхъ примѣсей). Минералъ кристаллизуется въ ромбическиххъ формахъ и изоморфенъ съ ангидритомъ. Изъ водныхъ растворовъ получаютъ сѣрноокислый стронцій въ видѣ бѣлаго осадка, когда встрѣчаются іоны Sr^{++} и SO_4^{--} . Растворимость соли лежатъ на границѣ аналитической пригодности; поэтому въ случаѣ надобности ее уменьшаютъ прибавленіемъ спирта.

Чтобы перевести сульфатъ стронція въ другія соли, его возстановляютъ съ углемъ въ сѣрнистый стронцій, $SrSO_4 + 4C = SrS + 4CO$; послѣдній легко разлагается кислотами. Если нужно приготовить гидратъ окиси, то сѣрнистый стронцій накаливаютъ въ токѣ водяного пара: $SrS + 2H_2O = Sr(OH)_2 + H_2S$. Можно также, систематической кристаллизацией изъ воднаго раствора, сѣрнистый стронцій разложить на кристаллизующіеся гидратъ окиси и сульфгидратъ, остающійся въ растворѣ, какъ и при кальціѣ (стр. 600); изъ раствора сѣрководородъ можно удалять кипяченіемъ и такимъ образомъ продолжать кристаллизацию.

Нитратъ стронція, $Sr(NO_3)_2$, безводная, легко растворимая въ водѣ соль, употребляется въ пиротехникѣ для полученія краснаго огня. Для этой цѣли ее смѣшиваютъ съ бертолетовой солью и горючимъ ве-

ществомъ, сѣрой или углемъ. Стронціи обладаетъ свойствомъ окрашивать пламя въ красный цвѣтъ, по которому легко открыть стронцій, потому что окрашивание помѣщается также въ безцвѣтномъ пламени газовой горѣлки. При спектральномъ анализѣ этотъ яркій свѣтъ оказывается довольно сложнымъ; наиболее характерна физикальная линия.

Барій, *Ba*, соединительный вѣсъ котораго 137,4, встрѣчается въ природѣ въ формѣ сульфата и карбоната.

Металлическій барій желтаго цвѣта, плавится при красномъ каленіи, на воду дѣйствуетъ энергичнѣе, чѣмъ стронцій и кальцій. Такимъ образомъ, здѣсь повторяются тѣ же самыя отношенія, какъ и въ ряду щелочныхъ металловъ, т.-е. металлы реагируютъ съ кислородомъ и съ кислородными соединениями тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше ихъ соединительный вѣсъ.

Металлическій барій готовится по тѣмъ же методамъ, какіе указаны были при стронціи. Какого-либо примѣненія для барія не найдено.

Барій образуетъ только двухзначный іонъ Ba^{++} , который безцвѣтенъ и ядовито дѣйствуетъ на организмъ; открыть его легко, благодаря крайне трудно растворимому осадку, который онъ даетъ съ іономъ SO_4^{--} .

Оксидъ барія, BaO , легче всего получается разложениемъ нитрата при высокой температурѣ, въ видѣ бѣлой, тяжелой кристаллической массы, причемъ выделяются перекись азота и кислородъ, а остается оксидъ барія: $2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$. Углекислый барій терлетъ углекислоту лишь при очень высокой температурѣ, такъ что непригоденъ для полученія окиси барія.

Съ водой оксидъ соединяется, сильно разогрѣваясь, и даетъ гидратъ окиси барія или баритъ $Ba(OH)_2$, который еще легче растворяется въ водѣ, чѣмъ гидратъ окиси стронція, и изъ насыщеннаго при нагреваніи раствора кристаллизуется, подобно гидрату окиси стронція, въ крупныхъ кристаллахъ съ $8H_2O$. Растворъ, насыщенный при комнатной температурѣ, содержитъ 3,7% гидрата окиси и, следовательно, по отношенію къ гидроксиду оказывается почти $\frac{1}{4}$ -нормальнымъ (стр. 185).

Баритъ имѣетъ различное примѣненіе. Слабымъ растворомъ его пользуются для объемнаго опредѣленія кислотъ (стр. 185); онъ особенно пригоденъ для этого потому, что гораздо меньше дѣйствуетъ на стекло, чѣмъ соответствующій растворъ ѣдкаго кали и натра, а также никогда не можетъ содержать углекислоты, потому что карбонатъ барія представляетъ весьма трудно растворимую соль и въ случаѣ образованія сейчасъ же выпадаетъ. Это послѣднее обстоятельство очень важно, такъ какъ присутствіе углекислоты дѣлаетъ неясной реакцію алкалометрическихъ индикаторовъ, а потому вредитъ точности опредѣленія. Для того, чтобы поступающая изъ воздуха углекислота не измѣняла содержаніе раствора, стилинку и бюретку, употребляемые для баритовой воды, снабжаютъ предохранительными трубками съ натронной известью и соединяютъ ихъ на долгое время, какъ показано на рис. 111. Бюретку наполняютъ, всасывая баритъ черезъ каучукъ *g* и открывая зажимъ *b*.

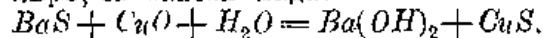
* Далѣе, баритъ служитъ въ аналитической хаміи, когда требуется сильное основаніе, избытокъ котораго удобно можно затѣмъ удалить.

Такъ, отдѣляютъ магній отъ калия и натрія, приготовляя сульфаты и обрабатывая ихъ избыткомъ барита. Благодаря этому, всё три элемента переходятъ въ гидраты окисей; магнeзiя выпадаетъ въ осадокъ, тогда какъ другiе вмѣстѣ съ избыткомъ барита остаются въ растворѣ. Если теперь пропустить углекислоту, то и баритъ выпадаетъ въ видѣ карбоната и послѣ фильтрованiя получаютъ въ растворѣ углекислыя щелочи. Осадокъ состоитъ изъ сѣрнокислаго барiя, углекислаго барiя и гидрата окиси магнiя; его обрабатываютъ слабой сѣрною кислотой, которая растворяетъ магнeзiю въ видѣ сульфата, тогда какъ весь барiй переходитъ въ сульфатъ; сульфаты барiя и магнiя легко раздѣлится фильтрованиемъ.

Подобное примѣненiе баритъ имѣеть для техническихъ цѣлей.

Было уже указано, что чистый ѣдкий натръ и калий можно приготовить изъ сульфатовъ при помощи барита (стр. 456).

Для приготовленiя барита служитъ, главнымъ образомъ, сульфатъ, который возстановляется углемъ въ сѣрнистый барiй и водянымъ паромъ превращается въ гидратъ окиси (ср. строппiй). Можно также удалить изъ раствора сѣру кипяченiемъ съ окислами металловъ, напримѣръ, съ окисью мѣди:



Сѣрнокислый барiй, $BaSO_4$, довольно распространенъ въ природѣ въ видѣ тяжелого шпата или барита (такъ, что минералогическое названiе баритъ означаетъ нѣчто иное, чѣмъ химическое названiе баритъ). Названiе тяжелый шпатъ происходитъ отъ очень большой плотности, которую онъ имѣеть, подобно всемъ соединенiямъ барiя; она равняется 4,5, тогда какъ большинство неметаллическихъ минераловъ имѣеть плотность около 2,5.

Сульфатъ барiя кристаллизуется въ ромбическихъ формахъ, изоморфныхъ съ ангидритомъ и целестиномъ. Онъ образуется повсюду, гдѣ встрѣчаются ионы Ba^{++} и SO_4^{--} и сейчасъ же выпадаетъ, благодаря весьма трудной растворимости, въ видѣ бѣлаго тяжелого осадка. Примѣненiе растворимыхъ солей барiя, т.-е. iона барiя, для открытiя и опредѣленiя iона сѣрной кислоты упоминалось уже много разъ.

Такъ какъ сѣрная кислота — сильная кислота, то другiя кислоты замѣтно не растворяютъ сульфатъ барiя. Такъ какъ затѣмъ барiй нельзя никакимъ образомъ перевести въ другiе сложные iоны, то и нѣтъ растворителя для сульфата барiя въ водныхъ жидкостяхъ. Его можно растворить только въ нѣкоторыхъ веществахъ, которыя дѣйствуютъ не-ионизирующимъ образомъ, напримѣръ, въ концентрированной сѣрной

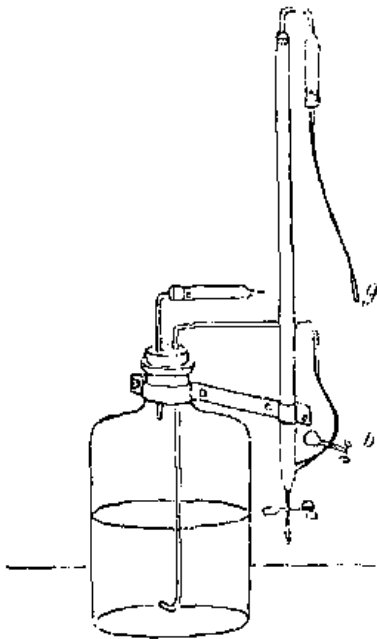


Рис. 111.

кислотъ. Но какъ только, въ силу разжиженія водой, могутъ получаться іоны, сѣрниокислый барій снова выпадаетъ.

Благодаря такой химической неамфибности, природный тяжелый шпатель, нафъзанный пластинками, служитъ для выкладки техническихъ аппаратовъ, въ которыхъ приходится вытѣ дѣло съ сильными кислотами. Неустойчивый сѣрниокислый барій служитъ, какъ бѣлая краска и, какъ таковая, называется постоянными бѣлками (Permanentweiss, blanc fixe). Ее готовятъ, растворяя природный углекислый барій соляной кислотой и осаждавъ прозрачный растворъ сѣрною кислотой. Получается опять соляная кислота, которая можетъ служить для растворенія новыхъ количествъ карбоната.

Чтобы перевести сульфатъ въ другія соединенія барія, его восстанавливаютъ уксусъ въ сѣрнистый барій, который легко можетъ разлагаться кислотами съ выдѣленіемъ сѣроводорода. При сплавленіи съ избыткомъ углекислыхъ щелочей онъ превращается въ углекислый барій; образовавшійся щелочной сульфатъ можно удалить промываніемъ.

Углекислый барій, $BaCO_3$, встрѣчается въ природѣ въ видѣ *витерита* въ ромбическихъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ арагонитомъ и стронцианитомъ. Онъ служитъ, какъ удобный исходный матеріалъ, для полученія другихъ солей барія, потому что разлагается кислотами. Превращеніе въ окисъ накаливаніемъ оказывается невыполнимымъ, потому что температура измѣримой диссоціаціи лежитъ слишкомъ высоко.

Соединеніемъ іоновъ Ba^{II} и CO_3^{II} получается углекислый барій въ видѣ бѣлаго осадка, растворимаго почти во всѣхъ кислотахъ.

Въ препаративной химіи чистый углекислый барій находитъ весьма широкое примѣненіе для полученія баріевыхъ солей самыхъ различныхъ кислотъ; соли барія обыкновенно кристаллизуются хорошо, и потому легко могутъ быть освобождены отъ примѣсей. Важнѣйшимъ ихъ свойствомъ является то, что онѣ пригодны для полученія свободныхъ кислотъ въ состояніи водныхъ растворовъ, потому что всѣ разлагаются сѣрною кислотой, осаждавъ сѣрниокислый барій, послѣ чего данная кислота остается въ свободномъ состояніи въ растворѣ. Рядѣ были даны примѣры этого метода (стр. 209).

Хлористый барій, $BaCl_2$, получается раствореніемъ витерита или сѣрнистаго барія (изъ сульфата и угля) въ соляной кислотѣ и изъ выпареннаго раствора кристаллизуется въ блестящихъ тяжелыхъ кристаллахъ съ $2H_2O$, которые лишь при довольно высокой температурѣ становятся безводными. Хлористый барій при обезвоживаніи не теряетъ хлористаго водорода, подобно хлористымъ соединеніямъ другихъ металловъ этой группы, и сохраняетъ нейтральную реакцію.

Хлористый барій служитъ въ лабораторіи реактивомъ на іонъ сѣрной кислоты.

Нитратъ барія, $Ba(NO_3)_2$, — соль, не обильно растворимая въ водѣ; въ анализѣ ею пользуются вмѣсто хлористаго барія, когда нежелательно вводить въ растворъ хлоръ-іонъ. Если къ насыщенному раствору соли прибавить свободной азотной кислоты, то скоро выпадаетъ кристаллическій осадокъ азотнокислаго барія. То же самое бываетъ при прибавленіи азотной кислоты къ раствору какой-нибудь другой соли барія.

Эта реакция не представляет специальной особенности нитрата бария, но основывается на увеличении иона NO_3' , благодаря азотной кислоте, и соответствующем превышении произведения растворимости (стр. 424); впрочем, особенно ясно проявляется у азотнокислого бария, потому что эта соль стоит на границе такт-называемых растворимых солей (100 частей воды растворяют при 18° около 9 частей соли), а потому произведение ее растворимости легко превышает. Начинаящий иногда обманывается насчет осадка, принимая его за сернокислый барий; впрочем, ясно кристаллический характер и растворимость в чистой воде, после сливания маточного раствора, являются достаточными различиями.

Азотнокислый барий применяется в пиротехнике для получения зеленого огня. Зеленый цвет пламени появляется и в безцветном пламени газа, именно если пробу бария смочить соляной кислотой, и разлагается при спектроскопическом наблюдении в довольно сложный спектр, который характеризуется резкой желто-зеленой и несколько менее яркой, но также резкой голубой линией на ряду с массой широких полос.

Перекись бария, BaO_2 , получается в виде белого порошка, если окись бария поместить в ток кислорода при температурѣ между 450° и 550° . При более высокой температурѣ она снова теряет кислород и равновесие между твердой окисью и перекисью и газообразным кислородом регулируется теми же самыми законами, что и диссоциация углекислого кальция (стр. 492).

Перекись бария имеет важное значение, как самый удобный исходный материал для получения перекиси водорода (стр. 152). Для этой цели она обрабатывается разведенной кислотой, причем наступает реакция: $\text{BaO}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ba}^{++} + \text{H}_2\text{O}_2$. Анион кислоты образует соответствующую соль бария, например: $\text{BaO}_2 + 2\text{HCl} = \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$.

* Повидимому, целесообразнее всего производить эту реакцию с серной кислотой, потому что сернокислый барий, практически нерастворимая соль, выделяется бы в осадок и оставался бы чистый раствор перекиси бария. Впрочем, это невыполнимо потому, что серная кислота едва действует на безводную перекись. Но очень легко это происходит с соляной кислотой и поступают таким образом, что некоторое количество соляной кислоты насыщают перекисью; барий-ионы осаждают серной кислотой, кислый от соляной кислоты раствор заставляет действовать на новые количества перекиси и повторяют реакцию попеременно, пока в раствор не насытится достаточно перекиси водорода. Тогда ионы-хлор удаляют сернокислым серебром, а введенный при этом ион серной кислоты — баритом.

* Другой способ состоит в том, что солянокислый раствор освобождают сначала незначительным количеством баритовой воды от примеси окислов металлов и отфильтрованную жидкость осаждают баритом; тогда снова выделяется перекись бария, но в виде кристаллического гидрата, который может разлагаться серной кислотой. Гидрат отмывают от хлористого бария и сохраняют для упо-

треблѳія плавающимъ, потому что послѣ высушиванія онъ снова становится трудно разлагаемымъ.

Составъ гидрата — $BaO_2 \cdot 8H_2O$.

Бериллій. То же самое мѣсто, какъ и литій среди щелочныхъ металловъ, занимаетъ бериллій среди щелочноземельныхъ. Онъ имѣетъ самый малый соединительный вѣсъ и наименьшее сходство съ другими элементами этой группы. Его свойства обнаруживаютъ ясный переходъ къ слѣдующей группѣ земель. Соединительный вѣсъ бериллія — 9,1.

Металлическій бериллій можно приготовить электролизомъ, восстановленіемъ его окиси — магніемъ, хлористаго соединенія — натріемъ и инымъ путемъ. Это—блѣдный металлъ, по отношенію къ влажности еще болѣе устойчивый, чѣмъ магній, и даже при нагреваніи лишь медленно разлагаетъ воду. Разведенными кислотами онъ легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода, переходя въ состояніе іона.

Кромѣ типическаго двузначнаго іона Be'' , онъ образуетъ другіе, содержащіе кислородъ, іоны, о которыхъ рѣчь будетъ позднѣе. Изъ металловъ, до сихъ поръ разсмотрѣнныхъ, это—первый, способный образовать различныя іоны.

Бериллій-іонъ, Be'' , безцвѣтенъ и отличается своимъ замѣтно сладкимъ вкусомъ, который создалъ для элемента временное названіе глицій (оно еще и теперь употребляется иногда во французскихъ и англійскихъ сочиненіяхъ); названіе бериллій происходитъ отъ его важнѣйшаго естественнаго соединенія берилла, т.-е. силъката, въ составъ котораго входитъ алюминій.

Бериллій-іонъ даетъ различныя соли, среди которыхъ наиболѣе извѣстны хлористый бериллій $BeCl_2$ и сернокислый — $BeSO_4$. Обѣ соли растворимы въ водѣ и растворы имѣютъ кислую реакцію. Это зависитъ отъ начинающагося гидролиза, такъ какъ гидратъ окиси бериллія представляетъ слабое основаніе.

Гидратъ окиси бериллія, $Be(OH)_2$, получается при взаимодействіи бериллія-іона и гидроксила въ видѣ блѣднаго студенистаго осадка, который замѣтно нерастворимъ въ водѣ и не показываетъ основной реакціи. Въ кислотахъ онъ растворяется, образуя соли бериллія, при прокалываніи же переходитъ въ окись бериллія (блѣдный порошокъ).

Гидратъ окиси бериллія растворяется въ растворѣ ѣдкаго кали или натра. Такъ какъ эти основанія, вълѣдствіе содержанія въ нихъ гидроксила, согласно извѣстнымъ принципамъ должны были бы уменьшать растворимость гидрата окиси бериллія, то это противорѣчіе требуетъ разъясненія. Дѣло въ томъ, что соединеніе BeO_2H_2 , отщепляя водородъ-іонъ, можетъ относиться, какъ очень слабая кислота. Поэтому она даетъ два іона $HBeO_2'$ и BeO_2'' (подобно тому, какъ угольная кислота—іоны HCO_3' и CO_3''), а потому въ данномъ растворѣ содержится названные іоны, а не бериллій-іонъ Be'' . Равнымъ образомъ соединеніе получается сплавленіемъ гидрата окиси бериллія съ ѣдкимъ натромъ и послѣдующимъ раствореніемъ сплава въ водѣ.

Если такой щелочный растворъ оставить долго стоять или нагрѣть до кипѣнія, то онъ теряетъ весь гидратъ окиси бериллія, который выдѣляется въ осадкѣ. Здѣсь опять является вопросъ, почему нарушается

химическое равновѣсіе, прежде существовавшее, такъ какъ все-таки никакого новаго вещества не прибавилось? Отвѣтъ такой, что выдѣлившейся гидратъ окиси бериллія представляеть иную и притомъ болѣе устойчивую и менѣе растворимую форму гидрата окиси, нежели связе осажденная, растворимая въ щелочахъ. Другими словами, свѣзій растворъ пересыщенъ относительно новой формы гидрата окиси и поэтому не можетъ сохраняться въ присутствіи этой формы. Такъ какъ новой формы нѣтъ въ связеприготовленномъ растворѣ, то выдѣленіе можетъ начаться лишь послѣ того, какъ образовались первые слѣды ея. Это происходитъ медленно при комнатной температурѣ, быстро—при кипяченіи.

Общій обзоръ. Свойства соответственныхъ соединений элементовъ второй группы измѣняются постепенно съ измѣненіемъ соединительнаго вѣса, такъ что если наглядно представить смыслъ этой измѣняемости, то получается удобное запоминаніе существующихъ отношеній. Въ прилагаемой таблицѣ приведены разсматриваемыя свойства; соответствующія стрѣлки указываютъ, возрастаютъ ли (\rightarrow) ихъ величины съ увеличеніемъ соединительнаго вѣса, или уменьшаются (\leftarrow).

Свойства щелочноземельныхъ металловъ и ихъ соединений.

Соединительный вѣсъ	\rightarrow
Способность металла къ реакціямъ	\rightarrow
Плотность элементовъ и соответственныхъ соединений	\rightarrow
Основные свойства гидратовъ окисей	\rightarrow
Растворимость гидридовъ окисей	\rightarrow
Растворимость галогидныхъ и азотионисельныхъ солей	\leftarrow
Растворимость сернокислыхъ солей	\leftarrow

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ШЕСТАЯ.

Алюминій и другіе металлы земель.

Обшія свѣдѣнія. Группа металловъ земель, къ разсмотрѣнію которой мы сейчасъ приступаемъ, характеризуется трехзначными катионами своихъ элементовъ. Параллелизмъ, существующій между элементами первой и второй группы относительно соединительныхъ вѣсовъ и общаго характера, имѣетъ мѣсто и здѣсь, однако, съ существеннымъ различіемъ. Между элементами третьей группы алюминій—единственный, часто встрѣчающійся на земной поверхности. Все другіе элементы чрезвычайно рѣдки и потому ихъ свойства и соединения сравнительно мало изучены.

Наблюдавшиеся уже въ отдѣльныхъ членахъ второй группы ослабленіе способности къ реакціи съ кислородомъ и съ водой здѣсь возрастаетъ настолько, что важнѣйшій элементъ третьей группы, именно алюминій, въ настоящее время играетъ довольно важную роль, какъ техническій металлъ. Вместе съ тѣмъ основныя свойства гидратовъ окисей, ослабленіе которыхъ также замѣчалось во второй группѣ, на-

столько слабы, что здѣсь мы уже не находимъ сильныхъ основаній. Какъ и раньше, это обнаруживается именно у элементовъ съ малымъ соединительнымъ вѣсомъ; первый элементъ, который мы должны отнести къ этой группѣ, боръ, вполне совершилъ превращеніе въ этомъ отношеніи, утративши металлическій характеръ; онъ образуетъ кислый гидратъ окиси—борную кислоту (стр. 413).

Къ этой группѣ принадлежатъ элементы:

Боръ (11,0), алюминій (27,1), скандій (44,1), итрій (89), лантаны и т. д. (138), иттербій (173). При этомъ нужно замѣтить слѣдующее.

Между тѣмъ какъ соединительные вѣса отъ бора до лантана соответствуютъ законамъ же отъ литія до цезія и отъ бериллія до барія, здѣсь есть еще высшій членъ—иттербій съ соединительнымъ вѣсомъ 173, для котораго въ двухъ первыхъ группахъ не оказывается соответствующихъ представителей. Можно предполагать, что таковые существуютъ, но еще не открыты.

Дальше послѣ лантана поставлено „и т. д.“ Это значитъ, что здѣсь находится не одинъ только элементъ, но цѣлая группа элементовъ, близко стоящихъ другъ къ другу и по этой причинѣ имѣющихъ одинаковое право на соответствующее мѣсто. Это появленіе многочисленныхъ элементовъ съ малыми различіями напоминаетъ массу планетозидовъ въ томъ мѣстѣ солнечной системы, въ которомъ по аналогіи можно было бы ожидать большую планету.

Алюминій. Изъ всѣхъ легкихъ металловъ алюминій наиболее распространенъ на земной поверхности. Онъ входитъ въ составъ почти всѣхъ кристаллическихъ кремнекислыхъ горныхъ породъ, а изъ вторичныхъ образованій глинистая и сланцевая формации образованы изъ силиката алюминія. Поэтому знаніе соединеній этого металла восходитъ къ тѣмъ отдаленнымъ временамъ, когда вообще только можно обнаружить химическія знанія.

Съ открытіемъ щелочныхъ металловъ считалось несомнѣннымъ, что въ глини должны содержаться металлы. Между тѣмъ металлическій алюминій впервые былъ полученъ лишь Велеромъ при дѣйствіи натрія на хлористый алюминій. Вуизену (1854) удалось выделить металлъ изъ его соединеній электрическимъ путемъ.

Названіе „алюминій“ происходитъ отъ alumen (вѣснецъ); въ составъ этой давно известной соли входитъ алюминій.

Въ настоящее время алюминій получается въ громадномъ количествѣ электролизомъ изъ его окиси. Окись плавится при высокой температурѣ, которую даетъ электрический токъ при прохожденіи черезъ массу; алюминій идетъ къ катоду, а отщепляющійся кислородъ къ аноду, состоящему изъ угля, и здѣсь соединяется съ углемъ въ окись углерода. Для обогаченія плавленія ванна содержитъ также и другія соединенія алюминія, напримеръ, криолитъ (см. ниже); такъ какъ кислородъ отщепляется легче, чѣмъ фторъ (другая составная часть криолита), то химическая реакція отъ этого не измѣняется и для возмѣщенія израсходованнаго матеріала нужно засыпать только окись алюминія.

Металлическій алюминій—блѣднѣй, слегка синеватый металлъ, довольно постоянный на воздухѣ. Это происходитъ отъ того, что металлъ

быстро покрывается едва замѣтнымъ тонкимъ и прочно сидящимъ слоемъ окиси алюминія; плавится онъ при 700° ; отливкой и механической обработкой ему можно придать любую форму, такъ какъ это твердый и очень тягучій металлъ. Такъ, можно получать тонкую проволоку и, подобно листовому золоту или серебру, очень тонкіе листочки; послѣдніе находятъ большое применение для „серебрени“, такъ какъ они не чернѣютъ отъ газовъ, содержащихъ сѣру. Алюминій хорошо проводитъ тепло и электричество.

Благодаря легкости (плотность 2,7), серебристому блеску и прочности на воздухѣ, алюминій, именно съ тѣхъ поръ, какъ онъ, съ помощью электролиза, сдѣлался дешевымъ, идетъ на приготовленіе общеупотребительныхъ предметовъ, однако, повидимому, до сихъ поръ еще не приобрѣлъ права гражданства. Это можно объяснить тѣмъ, что хотя онъ устойчивъ по отношенію къ чистой водѣ, но довольно сильно раздѣлается растворами различныхъ солей. Окисленіе алюминія происходитъ обыкновенно въ отдѣльныхъ мѣстахъ, такъ что предметы въ такихъ мѣстахъ продираются, а дыры съ трудомъ могутъ быть починены.

Алюминій, сплавляясь съ ртутью, приобретаетъ какъ бы совершенно новыя свойства. Амальгамируютъ его, втирая ртутную соль, на примѣръ, хлорную ртуть, на поверхности металла. Мѣста, которыя сначала блестятъ отъ ртути, быстро становятся матовыми, и почти съ видимой скоростью на нихъ выростаютъ, похуже на мохъ, кусты гидрата окиси алюминія, вѣдѣтніе окисленія алюминія. Явленіе объясняется тѣмъ, что хотя металлъ образуетъ въ амальгмированныхъ мѣстахъ предохраняющій слой окиси, но, благодаря жидкому состоянію этихъ мѣсть, слой не остается связаннымъ и поэтому окисленіе идетъ дальше. Слѣдовательно, это происходитъ отнюдь не отъ повышенія химической активности алюминія въ присутствіи ртути (что теоретически невозможно), но лишь безпрятственно обнаруживается истинная химическая активность алюминія.

Амальгмированный алюминій употребляютъ, какъ возстановитель. Въ виду указаннаго отношенія предметы изъ алюминія нужно тщательно предохранять отъ соприкосновенія съ ртутью.

Между тѣмъ какъ алюминій въ кускахъ даже и при высокой температурѣ измѣняется подъ вліяніемъ кислорода только съ поверхности и незначительно, тонкій порошокъ металла сгораетъ въ краснокальномъ шару съ сильнымъ блескомъ; это можно наблюдать, если держать листочки алюминія въ пламени или тонкій порошокъ металла въ томъ видѣ, какъ онъ употребляется въ качествѣ алюминиевой бронзы, продувать черезъ пламя; однако, онъ воспламеняется гораздо труднѣе магнія.

Въ разведенной соляной и сѣрной кислотахъ алюминій растворяется съ бурнымъ выдѣленіемъ водорода. Въ азотной кислотѣ онъ легко приобретаетъ пассивность, т. е. покрывается устойчивымъ къ кислотѣ слоемъ и тогда не измѣняется. Далѣе, алюминій легко растворяется также съ выдѣленіемъ водорода въ ѣдкомъ кали или натрѣ. Это зависитъ отъ образованія изъ алюминія аніона, содержащаго въ себѣ кислородъ; къ этому мы вернемся позднѣе. Растворы солей, именно аммиачныхъ, также довольно легко растворяютъ металлъ.

Съ различными металлами алюминій даётъ соли, отчасти дѣльные въ технику. Они будутъ указаны при соответствующихъ металлахъ. Замѣсь можно указать только, что изъ алюминія и магнія получается сплавъ магнелій, обладающій технически важными свойствами и прочностью на воздухѣ.

Алюминій-іонъ. Алюминій образуетъ одинъ трехзначный элементарный іонъ, Al^{+++} ; кромѣ того, онъ можетъ входить, какъ составная часть, въ сложные іоны.

Алюминій-іонъ безцвѣтенъ и образуетъ преимущественно растворимыя соли. Онѣ имѣютъ вяжущій вкусъ, но не производятъ замѣтнаго физиологическаго дѣйствія. Такъ какъ гидратъ окиси алюминія—слабое основаніе, то соли алюминія-іона въ водныхъ растворахъ всё замѣтно гидролитически расщепляются и поэтому имѣютъ кислую реакцію. Въ соляхъ сильныхъ кислотъ этотъ гидролизъ незначителенъ; напротивъ, въ соляхъ слабыхъ кислотъ принимаетъ значительные размѣры, особенно при нагреваніи.

Въ естественныхъ водахъ алюминій-іонъ, въ противоположность іонамъ другихъ легкихъ металловъ, въ замѣтныхъ количествахъ не встрѣчается. Онъ выдѣляется изъ горныхъ породъ въ видѣ силката алюминія, чрезвычайно слабо растворимаго соединенія, и въ этой формѣ распространяется въ природѣ (стр. 407).

Гидратъ окиси алюминія. Изъ растворовъ алюминіевыхъ солей выпадаетъ при приближеніи растворимаго основанія гидратъ окиси алюминія, $Al(OH)_3$, студенистый безцвѣтный осадокъ, терпящій на воздухѣ воду и въ краснокалильномъ жару превращающійся въ окись алюминія, Al_2O_3 , по формулѣ $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$.

Гидратъ окиси алюминія въ водѣ практически нерастворимъ и представляетъ очень слабое основаніе. Такъ какъ онъ содержитъ три гидроксильна, то можетъ образовать три рода солей, въ которыхъ одинъ, два или всё три гидроксильна замѣщены аніонами. Соли, въ которыхъ гидроксильна замѣщены не сполна, называются основными солями, соответственно кислотнымъ солямъ, содержащимъ въ себѣ незамѣщенный кислотный водородъ. Но вообще основными соли не такъ хорошо характеризуются, какъ кислотныя соли; тогда какъ послѣднія большей частью хорошо кристаллизуются и поэтому легко получаютъ въ чистомъ состояніи, у основныхъ солей—аморфная форма и связанная съ ней трудность полученія въ чистомъ состояніи составляетъ господствующее явленіе. Поэтому въ дальнѣйшемъ мы не будемъ специально описывать ихъ.

Вслѣдствіе слабыхъ основныхъ свойствъ и чрезвычайно малой растворимости, гидратъ окиси алюминія выпадаетъ уже отъ очень слабыхъ растворимыхъ основаній, какъ, на примѣръ, отъ амміака, а также въ присутствіи амміачныхъ солей. Въ этомъ лежитъ отличіе отъ гидратовъ окисей щелочноземельныхъ металловъ, которое позволяетъ отдѣлять алюминій, особенно отъ магнія.

Разумѣется, кали и натръ также осаждаютъ гидратъ окиси алюминія изъ его растворимыхъ солей. Но въ избыткѣ этихъ веществъ осадокъ легко растворяется, образуя прозрачныя, съ сильно основной реакціей растворы. Это объясняется тѣмъ, что гидратъ окиси алюминія

можетъ дѣйствовать подобно кислотѣ, причѣмъ отщепляетъ водородъ изъ гидроксидовъ (см. ниже).

Эта способность гидрата окиси алюминія обуславливаетъ легкую растворимость металлическаго алюминія съ выдѣленіемъ водорода въ ѣдкихъ щелочахъ (стр. 524). Если приготовить одновременно такой растворъ и растворъ алюминія въ соляной кислотѣ и смѣшивать оба раствора, то они взаимно осаждаются, причѣмъ въ растворѣ образуется хлористый натрій. Реакція идетъ по уравненію $Na_3AlO_3 + AlCl_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3NaCl$. Принимая въ расчетъ реагирующие іоны, можно написать: $AlO_3''' + Al''' + 3H_2O = 2Al(OH)_3$.

Гидратъ окиси алюминія, теряя воду, можетъ давать различныя ангидриды, которые относятся другъ къ другу совершенно такъ же, какъ ангидриды фосфорной кислоты. Смотри по тому, уходятъ ли изъ двухъ соединительныхъ вѣсовъ гидрата окиси одинъ, два или три соединительныхъ вѣса воды, получаютъ, кромѣ $Al(OH)_3$, еще $Al_2O_5H_4$, AlO_2H и, наконецъ, Al_2O_3 .

Всѣ эти соединенія встрѣчаются въ природѣ; нормальный гидратъ окиси $Al(OH)_3$ — гидраргиллитъ, $Al_2O_5H_4$ (обыкновенно сильно загрязненный другими веществами) — бокситъ, AlO_2H — диаспоръ и, наконецъ, Al_2O_3 — корундъ.

Бокситъ важенъ, какъ матеріалъ для добыванія металлическаго алюминія (стр. 523). Корундъ, благодаря чрезвычайной твердости, приближающейся къ твердости алмаза, технически важный минералъ. Онъ кристаллизуется въ ромбоэдрахъ; мелкозернистая разновидность корунда, называемая иморгелемъ, служитъ шлифовальнымъ матеріаломъ для стекла, стали и другихъ твердыхъ веществъ. Прозрачный корундъ, окрашенный примѣсами въ голубой цвѣтъ, цѣнится, какъ благородный камень, подъ именемъ сапфира; красная форма, окраска которой зависитъ отъ незначительной примѣси хрома, называется рубиномъ и представляетъ также драгоценный благородный камень. Мелкіе и менѣе хорошо окрашенные рубины служатъ, какъ ложе для осей въ часахъ и другихъ измѣрительныхъ инструментахъ, гдѣ движеніе должно совершаться съ возможно малымъ треніемъ. Корундъ во всѣхъ его формахъ очень устойчивъ къ химическимъ воздѣйствіямъ и съ ѣдкимъ кали или кислотными сульфатами лишь очень трудно сплавляется, т.-е. переводится въ растворимую форму.

Алюминаты. Соединенія, въ которыхъ гидратъ окиси алюминія является кислотой, называются алюминатами. Такъ какъ гидратъ окиси алюминія содержитъ три соединительныхъ вѣса водорода, то его можно разсматривать, какъ трехосновную кислоту; но такъ какъ гидратъ окиси очень слабая кислота, то нормальные соединенія, въ которыхъ замѣнены всѣ три водорода, получаютъ не легко и гидролитически распадаются въ водныхъ растворахъ болѣе или менѣе сильно.

Вещество, дѣйствующее одновременно какъ кислота и основаніе, можетъ быть только *слабой* кислотой и *слабымъ* основаніемъ, потому что кислотное дѣйствіе обуславливаетъ присутствіе водорода-іона, основное дѣйствіе — присутствіе гидроксид-іона. Но одновременно оба рода іоновъ въ большой концентраціи существовать не могутъ, такъ какъ они должны

соединиться въ воду, которая очень мало диссоциируетъ. Следовательно, если кислота сильная, т. е. отщепляетъ много водорода-иона, то не можетъ отщеплять уже много гидроксела, но только чрезвычайно незначительное количество, которое ограничивается химическимъ равновѣсьемъ обонхъ ионовъ въ водѣ. То же самое применимо и къ слабымъ основаніямъ.

Водные растворы алюминатовъ, подобно фосфорной кислотѣ, заключаютъ три различныхъ иона, именно: однозначный H_2AlO_3' , двухзначный $HAlO_3''$ и трехзначный AlO_3''' . Такъ какъ дѣло идетъ о слабой кислотѣ, то будетъ преобладать первый, именно однозначный ионъ.

Изъ алюминатовъ известны соединенія натрія трехъ возможныхъ типовъ: NaH_2AlO_3 , Na_2HAlO_3 , Na_3AlO_3 . Это—растворимыя въ водѣ, плохо кристаллизующіеся вещества, растворы которыхъ имѣютъ сильно щелочную реакцію и очень непрочны. Если такіе растворы, именно первого и второго типа, сохранять нѣкоторое время, то они теряютъ большую часть глинозема, который оказывается на днѣ сосуда въ видѣ кристаллическаго осадка. Обуславливается это той же причиной, какъ подобное же явленіе у окиси берилля: выкристаллизовавшійся глиноземъ есть болѣе прочная форма, чѣмъ аморфный, студенистый, и поэтому растворы, насыщенные по отношенію къ аморфному глинозему, являются пересыщенными относительно кристаллическаго. Следовательно, какъ только появятся первые кристаллы постоянной формы, начинается выдѣленіе и заканчивается только послѣ наступленія новаго равновѣсія.

Въ аммиакѣ глиноземъ нерастворимъ, потому что основныя свойства его слабы. Значитъ, при взаимодействіи аммонія-иона и иона алюмината, они переходятъ, какъ показываетъ уравненіе: $H_2AlO_3' + NH_4' = Al(OH)_3 + NH_3$, въ недиссоциирующія соединенія—аммиакъ и глиноземъ. Реакція имѣетъ аналитическое примѣненіе. Для выдѣленія глинозема изъ алюмината можно, разумѣется, употребить кислоту, но избытокъ кислоты снова растворяетъ глиноземъ, поэтому трудно произвести точное выдѣленіе. Но если въ растворъ алюмината прибавить аммиачную соль, то наступаетъ вышеуказанная реакція и глиноземъ выпадетъ сполна, причемъ избытокъ аммиачной соли не дѣйствуетъ растворяющимъ образомъ.

Другіе легкіе металлы также образуютъ алюминаты. Изъ нихъ интересна встрѣчающаяся въ природѣ *шпинель*, которую можно разсматривать, какъ ангидридъ одномagnesiальнаго алюмината $MgH_4Al_2O_6$, потому что составъ ея— $MgAl_2O_4$, а это есть $MgH_4Al_2O_6 - 2H_2O = MgAl_2O_4$.

Шпинель кристаллизуется въ правильной системѣ, обыкновенно въ ромбоэдрахъ, и представляетъ типъ для цѣлаго ряда соответственно изоморфныхъ соединеній, состоящихъ изъ одинаковыхъ соединительныхъ вѣсовъ окисей двухзначнаго и трехзначнаго металла. Поэтому формула шпинели можетъ быть написана и такъ: $MgO + Al_2O_3$.

Такъ какъ на мѣстѣ магнія могутъ стоять желѣзо, марганецъ, цинкъ и т. д., а на мѣстѣ алюминія—хромъ, желѣзо, марганецъ и другіе элементы, то существуетъ большое число различныхъ соединеній типа шпинели, которыя частью будутъ указаны позднеѣ.

Хлористый алюминій. Соединеніе $AlCl_3$ получается при нагреваніи металлическаго алюминія въ струѣ хлороводорода. Водородъ освобождается, а бѣлая кристаллическая масса хлористаго алюминія легко возгоняется въ холодныя части аппарата. Раньше, когда металлическій алюминій былъ дорогимъ продуктомъ, хлористый алюминій получали накаливаніемъ смѣси окиси алюминія и угля въ струѣ хлора. Процессъ выражается уравненіемъ $Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3C = 2AlCl_3 + 3CO$.

Хлористый алюминій кипитъ около 183° . Точка плавленія лежитъ нѣсколько выше, при 193° , а потому при нагреваніи подъ обыкновеннымъ давленіемъ онъ переходитъ изъ твердаго состоянія непосредственно въ газообразное.

Если же нагревать его въ закрытыхъ сосудахъ, чтобы повысить точку кипѣнія, то $AlCl_3$ удастся расплавить.

Хлористый алюминій въ органической химіи служитъ для многихъ реакцій, которыя основаны на томъ, что смѣсь хлористаго и водороднаго соединенія, въ присутствіи хлористаго алюминія, отщепляетъ хлористый водородъ, а остатки даютъ новое соединеніе. Такой процессъ въ органической химіи называютъ синтезомъ (въ тѣсномъ смыслѣ) и хлористый алюминій для такихъ цѣлей имѣетъ особенное значеніе.

На воздухѣ хлористый алюминій дымитъ и съ водою реагируетъ съ очень сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Изъ воднаго раствора нельзя опять получить безводный хлористый алюминій; изъ сильно сгущеннаго раствора кристаллизуется соль съ $2H_2O$, которая при нагреваніи распадается на улетучивающійся хлористый водородъ и окись алюминія: $2AlCl_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HCl$.

Съ другими хлористыми солями хлористый алюминій легко соединяется въ двойныя соли, въ особенности съ хлористымъ калиемъ и хлористымъ натріемъ. Эти соединенія хорошо кристаллизуются и въ нихъ хлористый алюминій теряетъ свою летучесть. Натриевое соединеніе плавится чрезвычайно легко и служило раньше матеріаломъ для полученія металлическаго алюминія.

У хлористаго алюминія, благодаря его легкой летучести, уже давно былъ опредѣленъ нормальный вѣсъ и найдена формула Al_2Cl_6 , согласно съ опредѣленною, теоретически принятой формулою. Неоднѣе теоретическія возрѣнія были подвергнуты сомнѣнію и вновь произведенное изслѣдованіе показало, что наблюдаемая плотности пара вблизи точки кипѣнія подходятъ къ этой формулѣ (хотя онѣ остаются всегда меньшими), но что значенія съ повышеніемъ температуры быстро уменьшаются и между 450° и 760° соответствуютъ постоянной формулѣ $AlCl_3$.

Бромистый и іодистый алюминій очень сходны съ хлористымъ алюминіемъ, но меньше летучи. Они легко получаются изъ элементовъ и находятъ такое же примѣненіе, какъ и хлористый алюминій, въ органической химіи.

Фтористый алюминій, AlF_3 , получается въ краснокальномъ шару изъ алюминія и фтористаго водорода, а также и изъ окиси алюминія и фтористаго водорода, и еще меньше летучъ, чѣмъ другія галогидныя соединенія алюминія. Онъ получается въ мелкихъ, блестящихъ кристаллахъ, индифферентныхъ къ водѣ и едва въ ней растворимыхъ.

Если обрабатывать глинозем водной плавиковой кислотой, то он растворяется довольно хорошо. Но раствор по отношению къ вышеуказанной трудно растворимой формѣ фтористаго алюминія сильно пересыщенъ и она самопроизвольно медленно выделяется.

Въ фтористоводородной кислотѣ фтористый алюминій растворимъ и образуетъ съ ней алюминій - фтористоводородную кислоту, H_3AlF_6 , натровая соль которой очень трудно растворима въ водѣ. Она встрѣчается въ Гренландіи въ громадныхъ количествахъ; какъ минераль, это соединеніе Na_3AlF_6 называется *криолитомъ*.

Криолитъ употребляется для добычяння соды вмѣстѣ съ чистымъ глиноземомъ. Для этой цѣли онъ кипителся съ известковымъ молокомъ или сплавляется съ известью, причемъ образуются фтористый кальцій и алюминатъ натрія; послѣдній растворяется и можетъ быть выщелоченъ водою: $Na_3AlF_6 + 3CaO = 3CaF_2 + Na_3AlO_3$. Водный растворъ разлагается пропускаемъ угольной кислоты, причемъ образуется карбонатъ натрія и выпадаетъ гидратъ окиси алюминія: $2Na_3AlO_3 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$.

Сѣрниокислый алюминій (сульфатъ алюминія). Изъ всѣхъ солей алюминія сѣрниокислый алюминій—наиболѣе употребительный и поэтому вырабатывается въ громадныхъ количествахъ. Готовятъ его нагреваніемъ глинозема съ сѣрною кислотой; полученный растворъ при подходящей концентраціи затвердѣваетъ въ весьма кристаллическую массу, имѣющую составъ $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Сѣрниокислый алюминій можетъ быть полученъ также и при нагреваніи силиката алюминія съ сѣрною кислотой, причемъ выделяется кремниевая кислота. Чистую соль получаютъ изъ продажной, осаждавая ея концентрированный растворъ виннымъ спиртомъ. Сначала выделяется маслянистая жидкость пересыщенного раствора сѣрниокислаго алюминія въ водѣ (съ очень небольшою примѣсью виннаго спирта), потомъ эта жидкость скоро затвердѣваетъ въ блестящія чешуйки твердой соли съ $16H_2O$.

Не рѣдкое явленіе, что водные растворы солей, трудно растворимыхъ въ винномъ спиртѣ, осаждаются сперва при прибавленіи этого вещества въ видѣ концентрированного раствора, не смѣшивающагося съ остальнымъ спиртовымъ растворомъ. Появленіе пересыщенного раствора раньше твердыхъ кристалловъ представляетъ только новый случай первоначальнаго образованія болѣе неустойчивыхъ формъ.

Растворъ сѣрниокислаго алюминія, въ силу гидролиза, имѣетъ кислую реакцію. Онъ можетъ растворять, образуя основныя соли, еще довольно значительное количество гидрата окиси алюминія; въ концѣ-концовъ, осаждается трудно растворимая основная соль.

Основной сѣрниокислый алюминій, въ которомъ только одинъ изъ трехъ гидроксидовъ замѣщенъ іономъ сѣрной кислоты: $Al_2(OH)_4SO_4 + 7H_2O$, встрѣчается въ природѣ, какъ алюминитъ, и служитъ для полученія нормальнаго сульфата, а также его двойной соли, имено квасцовъ.

Квасцами называли первоначально двойную соль сѣрниокислыхъ алюминія и калия, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которая кристаллизуется изъ смѣси растворовъ обѣихъ первоначальныхъ солей изъ красныхъ окта-

эдрахъ правильной системы. Эта соль значительно труднѣе растворяется на холоду, чѣмъ отдѣльныя соли, и растворъ, полученный изъ насыщенныхъ растворовъ первоначальныхъ солей, является сильно пересыщеннымъ относительно квасцовъ. Правда, пересыщеніе произвольно не исчезаетъ, такъ какъ растворъ находится въ метастабильной области; но твердые квасцы распространены въ окружающемъ воздухѣ настолько широко, что едва ли какой-нибудь предметъ, находившійся на воздухѣ, свободенъ отъ нихъ; поэтому сейчасъ же находится обыкновенно зародышъ, необходимый для образованія кристалловъ. Для устраненія зародышей нагреваютъ амбкости и сосуды на 100° (причемъ квасцы плавятся въ своей кристаллизационной водѣ) и защищаютъ ихъ отъ занесенія пыли; тогда кристаллизациія не наступаетъ неограниченно долгое время.

Въ прежнее время квасцы были самой важной алюминиевой солью. Хотя сѣрникоислый калий квасцовъ для примѣненія не имѣлъ никакого значенія для только стѣснялъ, однако, приходилось пользоваться этой солью по той причинѣ, что не знали другой простой соли алюминія, хорошо кристаллизующейся и легко отдѣляемой отъ крѣмъсей. Когда научились готовить черезъ алюминатъ натрія чистой глиноземъ, а изъ него и чистой сѣрникоислой алюминіи, квасцы потеряли свое значеніе и замѣнены простымъ сульфатомъ.

* Въѣтъкъ съ тѣмъ начали исчезать прежніе методы полученія квасцовъ. Они получались изъ основного калийно-алюминіеваго сульфата, природнаго квасцоваго камня, нагреваніемъ и извлеченіемъ водой; при этомъ квасцы переходили въ растворъ, а глиноземъ оставался. Затѣмъ добывали ихъ изъ квасцоваго сланца, алюминиеваго силиката, проницаннаго сѣрнистымъ желѣзомъ. Сланецъ обжигается и потомъ на воздухѣ окисляется. Изъ сѣры сѣрнистаго желѣза образуется сѣрная кислота, превращающая силикатъ алюминія въ сѣрникоислой алюминій, который выщелачивается водой и прибавленіемъ сѣрникоислаго калия переводится въ кристаллическое состояніе.

При нагреваніи квасцы плавятся въ своей кристаллизационной водѣ, которую при дальнѣйшемъ повышеніи температуры они теряютъ, образуя пористую, бѣлую массу—*железные квасцы*. Последніе находятъ примѣненіе въ медицинѣ.

Сульфатъ алюминія, а также квасцы находятъ важнѣйшее примѣненіе въ красильномъ дѣлѣ. Многія красящія вещества неспособны непосредственно соединиться съ волокнами ткани такъ, чтобы краска не стиралась отъ воды и мыла. Но если предварительно обработать ткань солями алюминія, то она прочно окрашивается. Это основано на томъ, что волокна изъ раствора алюминиевой соли, которая всегда гидролизуется и содержитъ поэтому гидратъ окиси алюминія, поглощаютъ этотъ гидратъ и даютъ съ нимъ соединеніе. Съ другой стороны, и красящія вещества обладаютъ способностью соединиться съ гидратомъ окиси алюминія въ практически нерастворимыя, красивыхъ цвѣтовъ соединенія— „глиноземные лаки“, и такимъ образомъ глиноземъ является посредникомъ при соединеніи красящаго вещества и волокна.

Калийно-алюминіевый сульфатъ представляетъ типъ цѣлаго ряда двойныхъ солей, которыя составлены по одинаковой формулѣ и кри-

сталлизируются въ одинаковыхъ формахъ правильной системы. На мѣстѣ калия могутъ стоять: рубидій, цезій, затѣмъ аммоній и большое число органическихъ производныхъ аммонія, наконецъ, также тяжелый металл таллій, но не натрій и литій. На мѣстѣ алюминія могутъ стоять другіе металлы, обладающіе трехзначными іонами, какъ-то: желѣзо, хромъ, марганецъ, индій и т. д. Наконецъ, на мѣстѣ іона сѣрной кислоты можетъ стоять іонъ селеновой кислоты $SeO_4^{''}$. Отсюда получается громадное разнообразіе. Для всѣхъ этихъ двойныхъ солей принято названіе квасцы, съ прибавленіемъ названія преобладающаго металла. Квасцы изоморфны между собой и пересыщенный растворъ какихъ-либо квасцовъ кристаллизуется отъ зародыша другихъ квасцовъ.

Силикатъ алюминія. Неоднократно уже указывалось, что породы, образовавшія первичную земную кору, состоятъ преимущественно изъ силикатовъ, въ которыхъ, кромѣ рѣдкихъ названныхъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ, находится алюминій (и желѣзо). При разложениіи водой и угольной кислотой, первые переходятъ въ карбонаты, тогда какъ магній, а частью и алюминій, сплошн остаются въ видѣ простыхъ силикатовъ.

Силикатъ алюминія носитъ названіе *глины* и при вывѣтриваніи горныхъ породъ выдѣляется въ аморфномъ состояніи въ видѣ очень тонкаго порошка. Въслѣдствіе этого, онъ далеко переносится текущей водой и отлагается тамъ, гдѣ движеніе воды очень слабо. Смотря по степени чистоты, онъ имѣетъ различныя свойства и различныя названія.

Чистая форма называется *каолиномъ* или *фісфоровой глиной* и находится обыкновенно тамъ, гдѣ бѣдныя магніемъ породы хотя и разлагаются водой и угольной кислотой, но не могутъ механически транспортироваться. Вода уноситъ другія составныя части въ растворенномъ состояніи, а силикатъ алюминія съ большей или меньшей примѣсью кварца остается.

Менѣе чистыя формы, съ примѣсью, главнымъ образомъ, углекислаго кальція, кварца и окиси желѣза, называются *обыкновенной глиной* и *лессомъ*. *Мергель* содержитъ много углекислаго кальція; *сулинокъ*, кромѣ того, — кварцевый песокъ.

Примѣненіе силиката алюминія — очень древнее и распространенное. Оно основано на томъ, что силикатъ образуетъ съ водой вязкія пластичныя массы, которыя при высыханіи, правильно сжимаются, сохраняютъ форму, а отъ накаливанія (обжиганія) переходятъ въ каменистыя массы, которыя водой не могутъ быть уже снова переведены, какъ только высушенная глина, въ пластическую форму, но ихъ свойство сохраняется продолжительное время. При обжиганіи глина сжимается еще болѣе и тѣмъ сильнѣе, чѣмъ выше она накаливается.

Чистый силикатъ алюминія плавится очень трудно. Примѣсь желѣза или извести сильно понижаетъ точку плавленія.

* Соотвѣтственно этому получается различное примѣненіе силиката алюминія. Нечистый силикатъ (сулинокъ или глина), содержащій желѣзо, идетъ на кирпичи или дешевую посуду, которые формируются, сушатся и обжигаются на слабомъ огнѣ. Обожженная глина пропускаетъ воду, такъ какъ пронизана безчисленными порами; чтобы придать ей непроницае-

мость, покрываютъ ее глазурию. Глазурь вообще имѣетъ составъ стекла (стр. 505); очень важно, чтобы тепловое расширение глазури по возможности согласовалось съ таковымъ же покрываемого ею предмета, такъ какъ иначе наружный слой при измененіи температуры пріобрѣтаетъ трещины. Въ дешевой глиняной посудѣ большей частью не обращаютъ на это никакого вниманія, отчего она при употребленіи скоро теряетъ свою водонепроницаемость.

Фаянсовая посуда дѣлается изъ бѣлой, т.-е. не содержащей желѣза, глины, покрываемой бѣлой или цвѣтной глазурью; она также вообще не очень прочна.)

Особый сортъ фаянса (Steingut) готовится изъ тугоплавкой глины, которая обжигается въ присутствіи поваренной соли; поваренная соль испаряется и натрій съ силикатомъ алюминія образуютъ глазурь, которая, постепенно проникая въ массу, тонко и равномерно распре дѣляется и, благодаря этому, дѣлаетъ ее болѣе прочной, нежели наведенная на фаянсъ глазурь. Приборы изъ такого фаянса употребляются въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ требуется большая устойчивость къ химическимъ воздѣйствіямъ, напримѣръ, въ химической промышленности.

Наиболѣе прочный и цѣнный матеріалъ составляетъ, наконецъ, *фарфоръ*. Онъ получается изъ самаго чистаго силиката алюминія, съ прибавленіемъ кварца и полевого шпата (см. ниже). Последній представляетъ собой двойной силикатъ алюминія и калия. Посуду формуютъ и обжигаютъ въ первый разъ въ легкомъ жару. Слабообожженные предметы помѣщаютъ въ молоко изъ тонко размолотаго полевого шпата и воды; всасывая воду, они покрываются тонкимъ, ровнымъ слоемъ порошка полевого шпата. После высушиванія предметы накаливаетъ до бѣлаго каленія, причемъ полевой шпатъ плавится и глиняная масса со всѣхъ сторонъ, какъ жидкостью, пропитывается расплавленнымъ полевымъ шпатомъ. Это обуславливаетъ очень полное соединеніе массы и глазури, такъ что фарфоровые предметы выдерживаютъ довольно быструю перемѣну температуры, не лопаются и не давая на поверхности трещинъ.

Двойные силикаты алюминія встрѣчаются въ природѣ очень часто. Самые важные изъ нихъ—*полевые шпаты*, виды которыхъ различны въ зависимости отъ другого металла. Калийно-алюминіевый силикатъ, $AlKSi_3O_8$, обыкновенный полевой шпатъ или ортоклазъ, имѣетъ очень широкое распространеніе въ моноклиническихъ кристаллахъ и долженъ быть признанъ, какъ важнѣйшій источникъ калия почвы. Натровый полевой шпатъ или альбитъ имѣетъ такой же составъ, только вмѣсто калия содержитъ натрій, трилинической системы. Анортитъ—кальціевый полевой шпатъ; онъ изоморфенъ съ альбитомъ и соединяется съ нимъ во всѣхъ отношеніяхъ въ смѣшанные кристаллы; составъ его— $Al_2CaSi_2O_8$.

Смѣси носятъ частію особая названія, какъ-то: олигоклазъ и лабрадоритъ.

Другой классъ изъ щелочноглиноземныхъ силикатовъ есть группа *слюдъ*, которая отличается слоистостью, эластичностью и устойчивостью къ высокимъ температурамъ. Нѣкоторые виды слюдъ содержатъ, вмѣсто щелочныхъ металловъ, магній. Формулы слюдъ точно не установлены.

Другія соли алюминія. Такъ какъ при примѣненіи сѣрникоислаго алюминія въ качествѣ протравы при крашеніи глиноземъ, откладываетъ ся на волокнахъ, то въ растворѣ остается соответственное количество кислоты и увеличеніе ея начинаетъ препятствовать дальнѣйшему выдѣленію. Пользуясь слабой и летучей кислотой, можно гораздо лучше использовать глиноземъ; поэтому пользуются искусно-кислымъ алюминіемъ. Соль получается изъ сѣрникоислаго алюминія дѣйствіемъ искусноислаго бари или свинца, причемъ выдѣляется соответствующій нерастворимый сульфатъ. Еще проще той же самой цѣли достигаютъ, прибавляя какой-нибудь растворимой искусноислой соли, напримѣръ, искусноислаго натра, который точно такъ же будетъ уменьшать концентрацію водорода-іона.

Искусноислый алюминій — очень легко разлагающаяся соль: уже при кипяченіи воднаго раствора она распадается на глиноземъ (или основной искусноислый алюминій), который выпадаетъ въ осадкъ, и свободную искусную кислоту, остающуюся въ растворѣ. Это происходитъ отъ возрастанія гидролиза съ повышеніемъ температуры. Дѣло въ томъ, что здѣсь гидролизъ происходитъ отъ содержаній въ водѣ водорода-іона и гидроксила-іона, а оно увеличивается съ повышеніемъ температуры; такъ какъ расщепленіе воды на іоны совершается съ поглощеніемъ тепла, то съ повышеніемъ температуры размѣры гидролиза должны возрастать. Къ этому присоединяется ускореніе реакціи, благодаря которому исключаются продолжительныя пересыщенія.

Фосфорноислый алюминій встрѣчается, какъ минераль, въ различныхъ формахъ. Наиболье извѣстенъ онъ въ формѣ бирюзы, окрашенной отъ примѣса мѣди въ голубой цвѣтъ; употребляется, какъ драгоценный камень.

Ультрамариномъ называютъ вещество красиваго синяго цвѣта; впервые его выдѣлили изъ лазореваго камня, въ которомъ оно встрѣчается въ смѣси съ безцвѣтной основной массой, и примѣняли, какъ цѣнную краску. Анализъ далъ главныя составныя части ультрамарина: алюминій, кремній, натрій и сѣру, и въ 1828 году Гмелину удалось получить, обрабатывая глиноземъ съ глауберовой солью, кремневой кислотой и углемъ, синюю краску со свойствами природнаго ультрамарина. Съ тѣхъ поръ техническое добываніе этой краски, отличающейся прочностью на свѣту и красотой, сдѣлалось широкой отраслью промышленности. Если накалывать каoliniтъ съ глауберовой солью или содой, углемъ и сѣрой сначала безъ доступа воздуха, затѣмъ обжигать матово-зеленый продуктъ съ сѣрой при доступѣ воздуха, то образуется синяя краска. Измѣняя вѣсовыя отношенія исходныхъ веществъ и прѣемы обработки, получаютъ рядъ различныхъ красокъ отъ красно-фіолетовой до сине-зеленой. Послѣ промывки водой ультрамаринъ готовъ къ употребленію.

Ультрамаринъ выдерживаетъ вліяніе свѣта и воздуха даже въ присутствіи извести, но разлагается уже слабыми кислотами, причемъ обезцвѣчивается и выдѣляетъ сѣродородъ.

Несмотря на то, что ультрамаринъ давно извѣстенъ и въ тетаніе многихъ дѣлъ готовится техническимъ путемъ, его химическая природа

все-таки еще не ясна. Въ ультрамаринѣ натрій можно замѣнить сарбромъ или калиемъ, такъ что онъ имѣетъ солеобразный характеръ. Однако, формула его неизвѣстна, такъ какъ еще нѣтъ способа для отдѣленія чистаго продукта отъ возможныхъ примѣсей.

Другіе металлы земель. Раньше названные элементы, которые примыкаютъ къ алюминію, именно: скандій, иттрій, лантанъ, церій, прасеодимъ, неодимъ, самарій и иттербій, имѣетъ съ цѣлымъ рядомъ еще сомнительныхъ, все очень рѣдко встрѣчаются лишь въ отдѣльныхъ мѣстахъ земной поверхности, въ Скандинавіи и въ Сѣверной и Южной Америкѣ. Они имѣютъ свойства, сходныя со свойствами алюминія, съ тѣми отклоненіями, которые обнаруживаются такъ же, какъ и у другихъ группъ при увеличеніи соединительныхъ вѣсовъ. Значитъ, свободные металлы будутъ окисляться тѣмъ легче, чѣмъ больше ихъ соединительный вѣсъ, и гидраты окисей въ томъ же порядкѣ станутъ все болѣе сильными основаніями.

Гидраты окисей — бѣлые аморфные осадки, которые, однако, не растворяются въ избыткѣ щелочей; высшіе члены могутъ образовать также карбонаты. Они даютъ съ сѣрнокислымъ калиемъ двойные сульфаты, мало растворимые въ водѣ и почти нерастворимые въ избыткѣ сѣрнокислаго калия. Последнее явленіе происходитъ отъ уменьшенія растворимости въ присутствіи іона сѣрной кислоты (стр. 424), а ни въ коемъ случаѣ отъ особеннаго свойства этихъ двойныхъ сульфатовъ. Составъ двойныхъ сульфатовъ, однако, не соответствуетъ составу квасцовъ, но выражается формулой $MeK_2(SO_4)_2$. Далѣе, въ высшихъ членахъ наблюдается способность образовывать богатые кислородомъ соединенія — перекиси.

При большомъ сходствѣ свойствъ не легко отдѣлить другъ отъ друга элементы, встрѣчающіеся въ природѣ большей частью въ смѣси. Точно такъ же нѣтъ никакихъ методовъ раздѣленія въ родѣ тѣхъ, какіе применяются для другихъ аналитическихъ цѣлей, но приходится довольствоваться неполнымъ раздѣленіемъ на основаніи малыхъ различій растворимости, химическаго равновѣсія и разлагаемости, которыми при многократномъ повтореніи болѣе или менѣе приводятъ къ цѣли. Въ самомъ дѣлѣ, до сихъ поръ почти каждая тщательная работа давала въ результатъ, что то или другое вещество, считавшееся до тѣхъ поръ простымъ, оказывалось смѣсью, и всю исторію развитія этой части химіи можно характеризовать, какъ постепенное выдѣленіе все новыхъ индивидуумовъ изъ общей массы. Далекое еще не вѣроятно, что указанныя раздѣленія приведены къ концу.

Признакомъ различныхъ элементовъ этой группы служить прежде всего соединительный вѣсъ. Какимъ-нибудь приемомъ производятъ частичное раздѣленіе смѣси веществъ, напимѣръ, неполнымъ осажденіемъ раствора солей при недостаточномъ количествѣ амміака, и повторяютъ этотъ приемъ до тѣхъ поръ, пока соединительный вѣсъ, полученной при раздѣленіи части, при дальнѣйшемъ раздѣленіи уже не измѣняется. Другой очень важный признакъ — оптическія свойства. Многие изъ этихъ элементовъ даютъ очень характерный спектръ, если пропускать электрическую искру между концами углей, раздѣленныхъ ра-

створомъ солей этихъ элементовъ. Такъ какъ каждому элементу, при данныхъ условіяхъ, принадлежитъ вполне определенный спектръ, то можно убѣдиться, измѣняется ли при частичныхъ раздѣленіяхъ спектръ. Въ случаѣ, если это такъ, несомѣнно, имѣется смѣсь. Высшіе члены показываютъ, кромѣ того, спектры поглощенія, а нѣкоторые также и спектры испусканія. Первые получаются, если бѣлый свѣтъ пропускать черезъ растворы соответствующей соли и потомъ изслѣдовать его въ спектроскопѣ; иногда въ определенныхъ мѣстахъ появляются темныя полосы, также характерныя для различныхъ элементовъ. Раскаленные окиси высшихъ членовъ не всегда также даютъ сплошной свѣтъ, какъ это обыкновенно бываетъ у твердыхъ веществъ, но получаемый свѣтъ въ спектроскопѣ оказывается похожимъ на свѣтъ раскаленныхъ газовъ, т. е. состоитъ изъ отдѣльныхъ полосъ, которыя, однако, много шире, чѣмъ у газовъ.

Другое оптическое явленіе, значеніе котораго для характеристики элемента пока еще не вполне выяснено, представляетъ фосфоресценція, подъ вліяніемъ катодныхъ лучей. Если пропускать электрической разрядъ высокаго напряженія черезъ очень сильно разрѣженное пространство, то отъ катода исходятъ особаго рода лучи, которые распространяются прямолинейно и заставляютъ свѣтиться многія твердыя вещества, на которыя они попадаютъ. Возбуждаемый такимъ образомъ свѣтъ различныхъ веществъ также весьма различенъ, однако, отличія наблюдаются и въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ неизвѣстно химическаго различія, такъ что заключеніе отъ одного къ другому является ненадежнымъ.

Скандій, иттрий и лантанъ даютъ безцвѣтныя соли и образуютъ только одинъ окиселъ Me_2O_3 . *Церій* даетъ, кромѣ гидрата $Ce(OH)_3$, соли котораго безцвѣтны, еще гидратъ окиси $Ce(OH)_4$ (и соответствующую окись CeO_2), который также образуетъ соли въ растворѣ бурога цвѣта. Здѣсь, слѣдовательно, есть уже два рода элементарныхъ іоновъ, химическій составъ которыхъ не различенъ, но имѣеть различныя свойства, которыя зависятъ отъ неодинаковой валентности. Такимъ образомъ, имѣются трехзначный Ce^{+++} -іонъ и четырехзначный Ce^{++++} -іонъ, и оба даютъ соответствующія соли. Первые соли съ помощью окислителей переходятъ во вторыя; обратный переходъ производится восстанавливающими средствами; эти отношенія будутъ разсмотрѣны на лучше изученномъ примѣрѣ желѣза.

Въ новѣйшее время церій получилъ техническое значеніе, потому что онъ употребляется какъ примѣсь къ окиси торія, изъ которой готовятся калильныя сѣтки для газоваго освѣщенія.

Прасеодимъ и неодимъ характеризуются спектрами поглощенія ихъ солей. Они образуютъ также высшіе окислы, но значительно труднѣе, чѣмъ церій.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ СЕДЬМАЯ.

Желѣзо.

Обшія свѣдѣнія. Металлическое желѣзо, изъ употребляющихся въ природѣ соединеній, было получено сравнительно не такъ рано, какъ другіе металлы, именно мѣдь и олово. Это зависитъ отъ высокой точки плавленія и отъ значительной трудности полученія его изъ соединеній въ металлическомъ состояніи. Такимъ образомъ, желѣзо появилось въ доисторическое время уже *послѣ* „руды“, т.-е. смѣси металловъ, содержащей, главнымъ образомъ, мѣдь, и въ первое время, повидимому, составляло большую рѣдкость.

Благодаря способности соединяться съ кислородомъ и серой, встрѣчающееся желѣзо распространено преимущественно въ этихъ соединеніяхъ и очень рѣдко въ металлическомъ состояніи. Кромѣ небольшого количества скорѣе случайнаго химическаго происхожденія, связаннаго съ вулканической дѣятельностью, металлическое желѣзо является, главнымъ образомъ, въ метеоритахъ, т.-е. массахъ, первоначально не принадлежавшихъ землѣ, которыя при своемъ движеніи, черезъ міровое пространство такъ близко приближаются къ землѣ, что отъ тренія въ воздухѣ терять энергію движенія, превращающуюся въ теплоту, и падаютъ на землю. Многія изъ этихъ массъ состоятъ изъ желѣза.

Затѣмъ встрѣчаются, хотя также очень рѣдко, массы самороднаго желѣза (например, въ *Ofvik* въ Гренландіи), метеорное происхожденіе которыхъ сомнительно, хотя образованіе ихъ не можетъ быть объяснено какимъ-либо инымъ путемъ.

Металлическое желѣзо—сѣраго цвѣта тягучій металлъ, который очень трудно плавится, приблизительно при 1600° , и при высокой температурѣ быстро, при низкой же медленно соединяется съ свободнымъ кислородомъ.

При накаливаніи получаютъ, главнымъ образомъ, соединенія Fe_3O_4 и Fe_2O_3 ; на холоду образуется гидратъ окиси желѣза $Fe(OH)_3$. Необходимый для этого водородъ поглощается въ формѣ воды; въ самомъ дѣлѣ, желѣзо „ржавѣетъ“ или окисляется при низкой температурѣ только во влажномъ, но не въ сухомъ воздухѣ. Такъ какъ ржавчина не связана съ желѣзомъ, то она не предохраняетъ его отъ дальнѣйшаго окисленія (стр. 524).

Вода разлагается желѣзомъ при всѣхъ температурахъ. Разложеніе воды раскаленнымъ до краснаго каленія желѣзомъ представляетъ классическій опытъ (стр. 81). Также и при обыкновенной температурѣ происходитъ разложеніе съ выдѣленіемъ водорода, однако, чрезвычайно медленно, такъ что можно наблюдать его только при очень большой поверхности (желѣзный порошокъ). Кислотами, даже самыми слабыми, желѣзо растворяется, переходя съ выдѣленіемъ водорода въ двухзначный іонъ желѣза.

Соединительный вѣсъ былъ найденъ $Fe=56.0$.

Техническое желѣзо. Техническое желѣзо не чисто, но содержитъ, кромѣ незначительныхъ примѣсей, около 2% углерода, который въ очень высокой степени обуславливаетъ его свойства. Хотя чистое желѣзо очень тягуче, но въ то же время относительно мягко; его твердость возрастаетъ отъ содержанія углерода, а также его отношеніе при высокой температурѣ существеннымъ образомъ измѣняется.

Различаютъ, главнымъ образомъ, три вида технического желѣза: ковкое желѣзо, сталь и чугуны; первое содержитъ наименьшее количество углерода, послѣднее—наибольшее. Ковкое желѣзо приближается больше всего, какъ по своему составу, такъ и по своимъ свойствамъ, къ чистому желѣзу: оно тягуче, не очень твердо и при нагреваніи раньше плавленія дѣлается мягкимъ, какъ воскъ или натрій. Это свойство имѣетъ очень важное значеніе для технической переработки желѣза; такъ, оно позволяетъ придать желѣзу различныя формы и соединять различные куски безъ повышенія температуры до плавленія металла. Напротивъ, достаточно температуры размягченія (приблизительно 600°), чтобы достичь желательнаго результата прессованіемъ, вальцованіемъ и кованіемъ. Соединеніе двухъ желѣзныхъ массъ давленіемъ (ковкой) называютъ сваркой; необходимая для этого температура—температура ярко краснаго каленія.

Ковкое желѣзо существенно не мѣняетъ свойствъ при накаливаніи и послѣдующемъ быстромъ охлажденіи. Напротивъ, качество *стали* въ высшей степени зависитъ отъ такой обработки.

Сталь представляетъ собой желѣзо, содержащее отъ 0,8 до 2,5% углерода и по возможности не содержащее другихъ примѣсей. Углеродъ химически соединенъ съ желѣзомъ и это углеродистое желѣзо или карбидъ желѣза находится въ сплавѣ съ остальнымъ металломъ. Въ результатъ этой примѣси осторожнаго вещества получается прежде всего очень замѣтное пониженіе точки плавленія; сталь становится жидкой и отливается при 1400°. Литая сталь—металлъ, состоящій изъ мелкихъ кристаллическихъ зернышекъ, который, подобно ковкому желѣзу, передъ расплавленіемъ размягчается, а потому также и куется. Отъ такой обработки сталь пріобрѣтаетъ какъ бы волокнистое или жилистое строеніе, какъ обработанное ковкое желѣзо. Если сталь доводится до краснаго каленія и сразу охлаждается, то она дѣлается хрупкой и пріобрѣтаетъ вмѣстѣ съ тѣмъ высокую степень твердости. Она становится настолько твердой, что рѣжетъ стекло. Если такую сталь снова осторожно нагрѣть, то можно придать ей любую степень твердости, причемъ она дѣлается болѣе мягкой въ зависимости отъ продолжительности и температуры нагреванія. Этотъ процессъ называютъ закаливаніемъ или отпусканіемъ стали.

Для опредѣленія степени отпусканія издавна пользуются окраской, которую принимаетъ бѣлая поверхность стали при нагреваніи. Приблизительно при 220° металлъ начинаетъ окисляться на воздухѣ съ замѣтной скоростью и образующаяся въ видѣ очень тонкаго слоя окись покрываетъ металлъ. Если толщина этого слоя одинаковаго порядка съ свѣтовыми волнами, то начинаютъ становиться видимыми соответствующіе цвѣта интерференціи или „цвѣта тонкихъ пластинокъ“. Такъ какъ прошло

всего поглощаются самыя короткія волны, изъ видимыхъ фіолетовыя, то обнаруживается первая нобѣжалость (дополнительный цвѣтъ) блѣдая соломенно-желтая. Она переходитъ черезъ оранжевую въ красную, фіолетовую, голубую и, наконецъ, сѣрую. Каждый изъ этихъ цвѣтовъ соответствуетъ опредѣленной степени размягченія стали; желтая сталь идетъ на инструменты для переработки желѣза, пурпурово-красная для обработки латуни, тогда какъ на инструменты для обработки дерева идетъ сталь голубая. Хотя цвѣтъ и твердость стали не соответствуютъ вполне другъ другу, но все-таки связь достаточна для опытнаго рабочаго.

Несмотря на безчисленные изслѣдованія, теорія полученія стали мало еще разъяснена съ научной стороны. Повидимому, дѣйствуютъ одновременно какъ физическія, такъ и химическія явленія, потому что закалка стали напоминаетъ, съ одной стороны, закалку стекла (стр. 506), тогда какъ, съ другой—химическія различія въ характерѣ связыванія углерода въ стали можно считать доказанными.

Разнообразіемъ въ состояніяхъ твердости, которыя сталь можетъ принимать, обуславливается широкая пригодность стали въ техникѣ. Въ мягкомъ состояніи ее можно формовать какъ угодно, а затѣмъ выдѣланные предметы доводить до какой угодно степени твердости.

Если содержаніе углерода увеличивается отъ 4 до $5\frac{0}{100}$, то точки плавленія желѣза еще понижается и оно теряетъ тягучесть и способность принимать „жилистое“ состояніе, тогда какъ способность закалываться въ извѣстномъ размѣрѣ остается. Такое желѣзо называется чугуномъ.

Различаютъ бѣлый и сѣрый чугунъ. Первый, получающійся при быстромъ охлажденіи, очень твердъ и кристаллическъ и содержитъ большую часть углерода въ химически связанномъ состояніи. Медленно охлажденный чугунъ выдѣляетъ часть углерода въ видѣ тонкихъ пластинокъ графита, которыя придаютъ желѣзу сѣрый цвѣтъ. Одновременно металлъ дѣлается менѣе твердымъ, хрупкимъ, и зерно становится мельче. Въ этомъ состояніи чугунъ употребляется для очень многихъ цѣлей, при которыхъ имѣетъ значеніе легкость формовки отливокъ и меньшая устойчивость металла въ смыслѣ растяженія и сгибанія не представляетъ существеннаго препятствія.

Ионы желѣза. Желѣзо образуетъ два рода элементарныхъ іоновъ и, кромѣ того, большое число сложныхъ іоновъ, содержащихъ вмѣстѣ съ желѣзомъ другіе элементы. Сначала разсмотримъ элементарные іоны.

Элементарные іоны желѣза двухъ- и трехзначны; первый изъ нихъ называютъ *іономъ закиси желѣза*, второй — *іономъ окиси желѣза*, точно такъ же отличаютъ всѣ производныя пернаго, какъ соединенія закиси желѣза въ противоположность соединеніямъ окиси желѣза, получающимся изъ трехзначнаго іона желѣза. Закисныя соединенія имѣютъ сходство съ соединеніями маргія, а окисныя соединенія—съ соединеніями алюминія.

Іонъ закиси желѣза въ чистомъ состояніи почти безцвѣтенъ. Большинство солей, содержащихъ іонъ закиси желѣза, имѣетъ зеленоватую окраску, которая обыкновенно считается окраской іона закиси желѣза; между тѣмъ, повидимому, она большей частью зависитъ отъ присутствія слѣдовъ іона окиси желѣза, такъ какъ между обоими іонами суще-

ствуютъ соединенія темныхъ цвѣтовъ, которыя уже въ самомъ значительномъ количествѣ показываютъ зеленое окрашиваніе.

Хотя іонъ закиси желѣза замѣтно не поглощаетъ видимого свѣта, однако, поглощеніе въ очень сильной степени наблюдается относительно невидимыхъ лучей съ длинными волнами, ультракрасными или тепловыми лучами. Сосудъ съ параллельными стѣнками, наполненный солью закиси желѣза, является самымъ дѣйствительнымъ средствомъ, чтобы освободить свѣтовые лучи (напримѣръ, въ проекціонномъ аппаратѣ) отъ присутствующихъ темныхъ тепловыхъ лучей и тѣмъ устранить вредное нагрѣваніе предметовъ.

Іонъ закиси желѣза имѣетъ вкусъ чернилъ, т. е. вкусъ чернилъ зависитъ отъ желѣза, присутствующаго большей частью въ формѣ іона закиси.

Соли закиси желѣза въ твердомъ состояніи, какъ указано, очень похожи на соли магнія и во многихъ случаяхъ изоморфны съ ними; подобно растворамъ, онѣ имѣютъ зеленый цвѣтъ. Общія реакціи также обнаруживаютъ сходство, только гидратъ закиси желѣза значительно труднѣе растворимъ, чѣмъ гидратъ окиси магнія. Существенное отличие представляетъ способность іона закиси желѣза переходить въ іонъ окиси; ничего подобнаго нѣтъ у магнія.

Іонъ закиси желѣза получается очень легко при дѣйствіи кислотъ на металлическое желѣзо. Въ такомъ случаѣ металлическое желѣзо превращается въ іонъ закиси желѣза, а вмѣстѣ съ тѣмъ водородъ-іонъ въ нейтральный газообразный водородъ; процессъ выражается уравненіемъ $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$. Понятно, что катионы H^+ и Fe^{2+} не могутъ существовать безъ одновременнаго присутствія эквивалентныхъ количествъ анионовъ; однако, для самаго процесса природа аниона не имѣетъ значенія, пока онъ не оказываетъ никакого вліянія на состояніе іоновъ водорода или желѣза.

* У слабыхъ кислотъ анионъ большей частью соединенъ съ водородомъ, и только малая часть его находится въ формѣ іона; такія кислоты дѣйствуютъ на желѣзо медленнѣе, соответственно дѣйствительной, а не потенциальной концентраціи водородныхъ іоновъ (стр. 240). Между тѣмъ растворенное количество желѣза или выдѣленное количество водорода зависятъ лишь отъ общаго количества кислотнаго водорода, а не отъ состоянія диссоціаціи, такъ какъ по мѣрѣ потребленія водорода іонъ образуется вновь до тѣхъ поръ, пока еще имѣется водородъ кислоты (стр. 241).

Далѣе, іонъ закиси желѣза, т. е. соль закиси желѣза, получается при дѣйствіи кислотъ на сѣрнистое желѣзо. Мы познакомились съ этой реакціей уже при полученіи сѣрводорода; она основана на томъ, что сѣрводородъ—слабая кислота и сѣрнистое желѣзо относительно растворимый сульфидъ, хотя растворимость его такъ незначительна, что не можетъ быть доказана обыкновенными аналитическими приемами (стр. 268).

Рядъ другихъ реакцій, при которыхъ получается іонъ закиси желѣза, будетъ изложенъ позднѣе.

Трехзначный іонъ окиси желѣза, Fe^{3+} , также почти не окрашенъ. Однако, большинство солей окиси желѣза въ водныхъ растворахъ имѣетъ

желтый до красно-бурого цвета. Но эта окраска зависит не от иона окиси железа, а от присутствия гидрата окиси железа, который находится в растворе в коллоидальном состоянии. Постоянное образование этой составной части происходит потому, что гидрат окиси железа $Fe(OH)_3$ очень слабое основание и поэтому гидролитическим действием воды-растворителя (см. 242) отщепляется из солей. Если прибавить много свободной кислоты, то часть отщепляющегося гидрата переходит опять в ион, соответственно в соль, и раствор теряет больше или меньше свой буро-красный цвет.

* Лучшее всего наблюдать это явление, если для подкисления употребить азотную кислоту. Солиная кислота даст не бесцветную, но сильно окрашенную в желтый цвет жидкость, так же, как иодисоцилирующее хлорное железо, количество которого увеличивается от прибавления хлора-иона (см. 442), имеет интенсивный желтый цвет.

Ион окиси железа очень легко получается из иона закиси железа в растворе путем окисления какими-нибудь „окислителями“. При этом двузначный катион Fe^{++} переходит в трехзначный Fe^{+++} . Следовательно, окисление у ионов равносильно увеличению положительного заряда ионов. Так же, как положительный и отрицательный заряды в сумме дают нуль, то увеличение положительного заряда равносильно уменьшению отрицательного.

Явление, противоположное окислению, называется *возстановлением*. В широком смысле возстановление, следовательно, означает уменьшение положительного или увеличение отрицательного заряда ионов. Это будет являться из следующих примеров.

Положительный заряд, нужный для перехода иона закиси железа в ион окиси, может быть замещен от другого положительного иона, который переходит от этого в нейтральное (или менее положительное) состояние. Это происходит, например, если привести в соприкосновение соль закиси железа с серебряной солью; в таком случае первая переходит в соль окиси железа, тогда как последняя получает нейтральное состояние, т.е. превращается в металлическое серебро. Уравнение: $Fe^{++} + Ag^+ = Fe^{+++} + Ag$.

Этот процесс наступает только в том случае, если относительно много ионов закиси железа; наоборот, металлическое серебро растворяется в растворе, содержащем ион окиси железа, переходя само в серебро-ион: $Fe^{+++} + Ag = Fe^{++} + Ag^+$.

Причина, почему те же самые вещества производить противоположные реакции, лежит здесь, как всегда, в *действии массы*. Тенденция иона закиси железа переходить к иону окиси сказывается тем сильнее, чем концентрированнее его раствор и чем меньше концентрация одновременно присутствующего иона окиси, и наоборот. Другими словами, от отношения концентраций обоих родов ионов зависит, какое положение занимает смесь, положение окислителя или возстановителя.

Переход нейтрального вещества в состояние отрицательного иона равносильно с переходом положительного иона в нейтральное состояние. Следовательно, можно также превратить с помощью последнего явления ион закиси железа в ион окиси.

Въ самомъ дѣлѣ, это происходитъ легко, если пропускать, напримеръ, газообразный хлоръ въ растворъ закиси желѣза. Реакція: $2Fe^{++} + Cl_2 = 2Fe^{+++} + 2Cl^-$; ионъ закиси желѣза переходитъ въ ионъ окиси и одновременно образуется хлоръ-ионъ.

Обратный процессъ здѣсь нельзя измѣрить и нельзя обнаружить, по хлору выступать онъ при іодѣ. Если внести немного іода въ большую массу соли закиси желѣза, то происходитъ реакція: $J_2 + 2Fe^{++} = 2Fe^{+++} + 2J^-$, совершенно такъ же, какъ при хлорѣ. Если, наоборотъ, нѣсколько іода-іона прибавить къ большому избытку іона окиси желѣза, то совершается обратная реакція: $2Fe^{+++} + 2J^- = 2Fe^{++} + J_2$ и іодъ выделяется въ свободномъ состояніи.

Къ такому измѣненію заряда іоновъ могутъ быть сведены всѣ восстановительные и окислительные процессы. Только отношенія иногда усложняются тѣмъ, что разсматриваемыя вещества диссоциируютъ не сплошь, или же лишь въ очень слабой степени. Скоро мы найдемъ случаи на нѣкоторыхъ примѣрахъ изложить теорію происходящихъ при этихъ условіяхъ процессовъ.

При стояніи на воздухѣ соли закиси желѣза также превращаются въ соли окиси. При этомъ поглощается кислородъ воздуха, такъ какъ онъ образуетъ съ водой гидроксилъ-ионъ и такимъ образомъ доставляетъ отрицательный ионъ, который долженъ одновременно получаться, если увеличивается положительный зарядъ іона закиси желѣза. Явленіе можетъ быть выражено уравненіемъ $4Fe^{++} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{+++} + 4OH^-$. Итакъ, подъ вліяніемъ свободного кислорода фактически возможенъ переходъ іона закиси желѣза въ ионъ окиси, откуда и получилось названіе этого перехода окисленіемъ. Это названіе, слѣдовательно, предст- вляется одностороннимъ и относится только къ одному изъ безчислен- ныхъ возможныхъ случаевъ; по причинамъ, которыя явятся теперь достояніемъ исторіи химіи, въ прежнее время приписывали этому явленію особенную важность и отъ него получился общій терминъ окисленія.

При только-что описанномъ процессѣ изъ свободного кислорода при содѣйствіи воды образуется гидроксилъ-ионъ и растворъ отъ присутствія гидроксила пріобрѣтаетъ щелочную реакцію. Такія соли, въ которыхъ гидроксилъ находится вмѣстѣ съ другими аніонами, мы назвали основными солями. Слѣдовательно, при переходѣ солей закиси желѣза въ соли окиси отъ свободного кислорода получаютъ основныя соли окиси желѣза общей формулы $FeA_2(OH)$, гдѣ A есть однозначный аніонъ. Такъ какъ такого рода соли большей частью трудно растворимы въ водѣ, то этимъ объясняется явленіе, что нейтральныя соли закиси желѣза при стояніи ихъ растворовъ на воздухѣ мутятся и даютъ бурые осадки основныхъ солей. Для устраненія этого нужно затруднить появленіе гидроксила прибавленіемъ водорода-іона. Кислые растворы солей закиси желѣза не мутятся на воздухѣ.

Представленнымъ сейчасъ разсужденіямъ имѣютъ общее значеніе. Если какой-нибудь катионъ свободнымъ кислородомъ переводится въ катионъ высшей значности, то жидкость при этомъ становится болѣе щелочной. Наоборотъ, жидкость должна становиться болѣе кислой, если въ ней газообразный водородъ производитъ восстановленіе.

Гидратъ закиси желѣза. Если прилить къ раствору соли закиси желѣза растворъ кали или натра, то получается бѣлый студенистый осадокъ гидрата закиси желѣза, $Fe(OH)_2$, такъ какъ растворимость этого вещества въ водѣ очень незначительна. Между тѣмъ, если опытъ производить съ обыкновенными растворами, то получается не бѣлый, но темнозеленый осадокъ. Это происходитъ оттого, что гидратъ закиси желѣза чрезвычайно быстро соединяется съ свободнымъ кислородомъ; получающійся гидратъ окиси желѣза съ гидратомъ закиси даетъ черное соединеніе, которое, равномерно распредѣляясь въ бѣломъ осадкѣ гидрата закиси желѣза, кажется зеленоватымъ. Достаточно уже чрезвычайно мало количества свободного кислорода, чтобы вызвать это явленіе, такъ что употребляемый растворъ нужно очень тщательно освободить отъ воздуха, чтобы видѣть цвѣтъ чистаго гидрата закиси желѣза.

“ Чтобы освободить соль закиси желѣза для такой и подобныхъ цѣлей отъ присутствія іона окиси желѣза, нагружаютъ растворъ съ металлическимъ желѣзомъ (желѣзные опилки). Тогда происходитъ слѣдующая реакція: $2Fe^{+++} + Fe = 3Fe^{++}$ и іонъ окиси желѣза переходитъ въ іонъ закиси.

Если осадокъ оставить на воздухѣ, то онъ тотчасъ же съ поверхности окисливается въ зеленовато-черный цвѣтъ, потому что онъ точно также образуетъ упомянутыя двойныя соединенія, а позднее — въ красно-бурый цвѣтъ гидрата окиси желѣза.

Гидратъ закиси желѣза легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, давая соответственныя соли закиси желѣза; въ щелочахъ онъ не растворяется, такъ какъ не можетъ образоватъ никакихъ аніоновъ.

Въ амміачныхъ соляхъ гидратъ закиси, напротивъ, отчасти растворимъ, подобно гидрату окиси магнія, хотя и не такъ легко. Это зависитъ отъ его меньшей абсолютной растворимости, благодаря которой произведеніе растворимости достигается уже при меньшей концентраціи іона закиси желѣза. Между тѣмъ амміачный растворъ тотчасъ же мутится на воздухѣ, и изъ зеленовато-чернаго, хлопьевиднаго осадка становится бурымъ. Онъ поглощаетъ кислородъ изъ воздуха, причемъ іонъ закиси желѣза переходитъ въ іонъ окиси и одновременно возрастаетъ концентрація гидроксид-іона. Такъ какъ произведеніе растворимости гидрата окиси желѣза очень мало, то онъ выпадаетъ въ твердомъ видѣ.

При раствореніи гидрата окиси магнія въ амміачныхъ соляхъ этого послѣдняго явленія не наблюдается, такъ какъ магній не можетъ давать трехзначнаго катиона.

Свѣжеосажденный гидратъ закиси желѣза (дешевле всего смѣсь соли закиси желѣза съ известью) можно употреблять для поглощенія кислорода изъ газовъ. Онъ дѣйствуетъ довольно совершенно, хотя и нѣсколько медленно.

Сѣрнокислая закись желѣза. Изъ солей закиси желѣза наиболѣе известна и употребительна сѣрнокислая соль. Она является въ формѣ свѣтлозеленыхъ кристалловъ съ $7H_2O$, моноклинической системы. Ее нельзя считать непосредственно изоморфной съ сѣрнокислымъ магніемъ, содержащимъ также $7H_2O$ кристаллизаціонной воды, такъ какъ послѣд-

для соли ромбической системы. Несмотря на то, объ соли кристаллизуются вмѣстѣ и притомъ такъ, что изъ растворовъ, содержащихъ главнымъ образомъ, сѣрниокислую закись желѣза, осаждаются кристаллы формы соли закиси желѣза, содержащiе въ себѣ магнiй, тогда какъ изъ растворовъ съ преобладающимъ сѣрниокислымъ магнiемъ получаютъ кристаллы (содержащiе желѣзо) формы горькой соли.

Это явленiе объясняется тѣмъ, что оба сульфата диморфны и въ то же время изоморфны, потому что объ соли могутъ кристаллизоваться какъ въ ромбической, такъ и въ моноклинической формѣ. Только у сѣрниокислаго магнiя первая форма наиболее устойчива, у сѣрниокислой же закиси желѣза устойчива вторая. Поэтому у смѣшанныхъ кристалловъ, отъ отношенiя смѣси зависитъ, какая изъ двухъ формъ будетъ болѣе устойчивой, причемъ преобладающая соль всегда опредѣляетъ форму кристалловъ.

Сѣрниокислая закись желѣза въ обыденной жизни называется *железнымъ купоросомъ*. „Купоросами“ обозначаютъ все сѣрниокислыя соли группы желѣза, производимыя отъ двухзначныхъ iоновъ этой группы; кромѣ желѣзнаго купороса, есть марганцовый, кобальтовый, никелевый купоросы. Также сѣрниокислая окись мѣди называется мѣднымъ купоросомъ, хотя мѣдь принадлежитъ къ слѣдующей группѣ; дѣло въ томъ, что эта соль также отчасти изоморфна съ другими купоросами.

Железный купоросъ можетъ получаться при растворенiи металлическаго или сѣрнистаго желѣза въ разведенной сѣрной кислотѣ и послѣдующими операцiями, выпариванiемъ и кристаллизацiей. Однако, обыкновенно получаютъ его другимъ путемъ. Въ природѣ очень распространено сѣрнистое желѣзо. Оно окисляется очень легко, если во влажномъ состоянiи приходитъ въ соприкосновенiе съ кислородомъ, давая сѣрниокислую закись желѣза, по формулѣ $FeS + 2O_2 = FeSO_4$. Поэтому раскладываютъ содержащую сѣрнистое желѣзо горную породу на воздухѣ, смачиваютъ ее и потомъ спустя короткое время добываютъ изъ нея выщелачиванiемъ водой большое количество желѣзнаго купороса. Этотъ способъ такъ дешевъ, что въ прежнее время какъ разъ, обратно сѣрная кислота добывалась изъ желѣзнаго купороса.

Для полученiя сѣрной кислоты или „купороснаго масла“ изъ желѣзнаго купороса сначала соль накаливается или „обжигается“ на воздухѣ, отчего она переходитъ въ основную сѣрниокислую окись желѣза: $4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4FeSO_4(OH)$. Эта соль при нагреванiи распадается на сѣрную кислоту, сѣрный ангидридъ и окись желѣза по уравненiю: $2FeSO_4(OH) = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3$. Получающаяся смѣсь сѣрной кислоты и ея ангидрида отъ присутствiя послѣдней составной части дымитъ во влажномъ воздухѣ (стр. 278) и поэтому представляетъ собой „дымящую сѣрную кислоту“ въ противоположности, недымящей, свободной отъ ангидрида, которая добывается въ свинцовыхъ камерахъ. Такъ какъ эта дымящая кислота получается въ громадныхъ количествахъ въ Нордгаузенѣ въ Гарцѣ, то называется она также нордгаузенской сѣрной кислотой.

Въ настоящее время эта фабрикацiя оставлена, такъ какъ добыванiе сѣрнаго ангидрида по способу контакта вполне вытѣснило другiе способы.

Железистый купоросъ соединяется съ сернокислымъ магніемъ и сернокислымъ калиемъ и съ другими изоморфными солями въ моноклиническія двойныя соединенія типа: $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Аммиачная соль $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, хорошо кристаллизующаяся и не окисляющаяся на воздухѣ, применяется въ анализѣ (ср. марганецъ).

Другія соли закиси желѣза. Хлористое желѣзо, $FeCl_2$,—очень легко растворимая въ водѣ соль; растворъ ея, быстро окисляющійся на воздухѣ, получается въ лабораторіи въ большомъ количествѣ, какъ продуктъ при добываніи сероводорода изъ сернистаго желѣза и соляной кислоты. Получаютъ ее при выпариваніи раствора въ зеленоватыхъ кристаллахъ съ $6H_2O$, на воздухѣ очень легко покрывающихся бурой коркой основной соли окиси желѣза.

Безводную соль получаютъ накаливаніемъ желѣза въ струѣ хлористоводороднаго газа. Последній разлагается съ выдѣленіемъ водорода, и хлористая закись желѣза при ярко-красномъ каленіи возгоняется въ формѣ бѣловата-сѣрыхъ блестящихъ чешуекъ, похожихъ на ошупь на талькѣ. Безводная соль растворяется въ водѣ съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла.

Относительно бромистой и іодистой закиси желѣза ничего особеннаго сказать нельзя. Получаютъ водные растворы этихъ солей легко, смѣливая чистые галонды съ металлическимъ желѣзомъ (опилки); соли очень легко растворимы.

Углекислая закись желѣза встрѣчается въ природѣ, какъ цѣлная железная руда, *шпатовый желѣзнякъ*. Она кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, изоморфныхъ съ известковымъ шпатомъ и магнезитомъ, въ чистомъ состояніи почти безцвѣтна, но обыкновенно окрашивается, въ дѣйствиіе окисленія, въ бурый цвѣтъ. Изъ водныхъ растворовъ солей закиси желѣза при прибавленіи растворимыхъ карбонатовъ соль выпадаетъ въ видѣ зеленовато-бѣлаго осадка, который въ кислотахъ легко растворяется съ шипѣніемъ и, окисляясь, довольно быстро окрашивается въ бурый цвѣтъ.

Гидратъ окиси желѣза. Изъ солей окиси желѣза дѣйствиіемъ щелочей получается гидратъ окиси желѣза, $Fe(OH)_3$, бурый хлопьевидный осадокъ и сильно студенистый, если осаждается на холоду. При нагреваніи жидкости, осадокъ уплотняется и тогда легко отфильтровывается.

Гидратъ окиси желѣза—очень слабое основаніе и въ водѣ практически нерастворимъ. Въ кислотахъ свѣжеосажденный и непрокаленный гидратъ окиси желѣза растворяется, но уже при продолжительномъ стояніи въ теплѣ переходитъ, вѣроятно, отчасти образуя ангидридъ, въ менѣе растворимую форму. При прокалываніи термезъ воду и переходитъ въ окись желѣза, Fe_2O_3 , по формулѣ $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$. Эта прокаленная окись желѣза почти нерастворима въ кислотахъ и растворяется только въ концентрированной соляной кислотѣ при нагреваніи въ теченіи нѣсколькихъ дней, но быстро, если при этомъ возста-навливать ее въ соль закиси желѣза.

Гидратъ окиси желѣза обладаетъ въ сильной степени способностью давать коллоидальные растворы. Такіе растворы получаютъ, если свѣжеосажденный гидратъ окиси желѣза растворить въ концентрированномъ растворѣ хлорнаго желѣза, причемъ образуются растворимыя основ-

ныи соли, и эту жидкость подвергать диффузии въ чистой водѣ черезъ перегородку изъ пергаментной бумаги. Водные растворы хлористой окиси желѣза, какъ все другія соли окиси желѣза, отчасти подвергаются гидролизу на свободную кислоту и коллоидальный гидратъ окиси желѣза. Такъ какъ соляная кислота очень быстро диффундируетъ, ципротивъ, гидратъ окиси желѣза и основная хлористая окись желѣза почти не могутъ проникать черезъ пергаментную бумагу, то прежде всего удаляется чистая соляная кислота. Этимъ нарушается химическое равновѣсiе гидролиза и должна выдѣляться новая соляная кислота, которая въ свою очередь удаляется диффузiей. Такъ продолжаютъ эти реакцiи, пока въ результатъ внутри сосуда не останется только или почти только коллоидальный гидратъ окиси желѣза.

Полученный такимъ путемъ растворъ кроваво-краснаго цвѣта явнѣе всего показываетъ характерныя свойства коллоидальныхъ растворовъ. Онъ не обладаетъ замѣтной электропроводностью, а также его точка кипѣнiя и точка замерзанiя мало отличаются отъ соответствующихъ точекъ чистой воды. Отъ прибавленiя электролитовъ растворъ свертывается, причѣмъ гидратъ окиси желѣза выдѣляется въ хлопьяхъ. Химическiя реакцiи съ нимъ не происходятъ или же происходятъ только очень медленно; въ особенности онъ не обнаруживаетъ никакихъ аналитическихъ признаковъ селенiя окиси желѣза, такъ какъ не содержитъ iона окиси желѣза. При стоянiи съ соляной кислотой онъ переходитъ постепенно въ жидкость со свойствами раствора обыкновеннаго хлорнаго желѣза.

Растворы коллоидальнаго гидрата окиси желѣза, приготовленные описаннымъ путемъ, употребляются въ медицинѣ и имѣются въ запасѣ въ аптекахъ подъ названiемъ *Ferrum oxydatum dialysatum*.

Въ природѣ находятся какъ гидратъ окиси желѣза, такъ и окись желѣза; оба—важныя желѣзные руды, называемыя *бурый* и *красный желѣзнякомъ*. Первый представляетъ собой гидратъ окиси; встрѣчается въ буро-черныхъ блестящихъ массахъ, которыя при растиранiи даютъ желтовато-бурый порошокъ. Окись желѣза кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, изоморфныхъ съ корундомъ (см. 526), и имѣютъ черный металлическiй цвѣтъ; въ этой формѣ она называется желѣзнымъ блескомъ. Некристаллическая окись желѣза темно-краснаго цвѣта; обѣ даютъ при растиранiи красный порошокъ; этимъ послѣдняя легко отличается отъ природнаго гидрата окиси желѣза, съ которымъ въ остальномъ нѣсколько сходна.

Окись желѣза и гидратъ окиси весьма распространены въ природѣ. Въ первозданныхъ горныхъ породахъ желѣзо встрѣчается преимущественно въ видѣ силиката; при выветриванiи кремневая кислота выдѣляется, а гидратъ окиси остается; онъ примѣшивается ко всеѣмъ осадочнымъ горнымъ породамъ и сообщаетъ имъ окраску, начиная съ желто-бурой и до красной. Тамъ, гдѣ происходятъ процессы возстановленiя, напримѣръ, при разложенiи органическихъ веществъ, гидратъ окиси желѣза возстановляется въ упомянутое на стр. 539 темное соединенiе, которое окрашиваетъ соответствующiя вещества отъ сѣроголубого до зеленовато-синяго цвѣта. Можно иногда видѣть эти цвѣта

въ глинахъ; при сжиганіи органическое вещество разрушается и желѣзо переходитъ въ окись желѣза, отчего передъ тѣмъ голубая глина становится красной.

Съ гидратомъ окиси алюминія гидратъ окиси желѣза имѣетъ много общаго, именно соли обѣихъ имѣютъ одинаковый составъ и притомъ большей частью изоморфны. Гидратъ окиси желѣза такъ же, какъ и гидратъ окиси алюминія, выпадаетъ сполна уже отъ амміака изъ растворовъ солей окиси желѣза. Однако, существуетъ различіе въ томъ, что онъ не растворяется сильными основаниями, какъ гидратъ окиси алюминія; на этомъ можно построить методъ раздѣленія обѣихъ гидратовъ, который, однако, не очень точенъ. Дѣло въ томъ, что это различіе, т.-е. неспособность гидрата окиси желѣза образовывать кислородные аніоны (см. 525), только количественное; въ очень концентрированныхъ растворахъ щелочей гидратъ окиси желѣза растворяется прямо замѣтнымъ образомъ, и получаемыя въ желѣзныхъ котлахъ ѣдкия щелочи потому почти всегда содержатъ желѣзо; при приготовленіи разведенныхъ растворовъ соединеніе разлагается и гидратъ окиси желѣза постепенно падаетъ на дно сосуда въ видѣ бурого осадка.

Въ присутствіи многихъ органическихъ веществъ, какъ-то: винной кислоты, сахара, глицерина и другихъ, содержащихъ много гидроксильныхъ группъ, гидратъ окиси желѣза не осаждается щелочами изъ растворовъ солей окиси, но получаются бурныя прозрачныя жидкости, которыя лишь по всплывшій показывають реакціи желѣза. Описаніе происходящихъ при этомъ соединеній относится къ органической химіи; это — солеобразныя вещества, которыя содержатъ желѣзо не въ видѣ катіона, но въ видѣ комплекснаго аніона. Здѣсь можно только упомянуть объ этихъ соединеніяхъ, такъ какъ они чрезвычайно легко образуются и своимъ присутствіемъ затрудняютъ при анализѣ открытіе и отдѣленіе желѣза. Въ такихъ случаяхъ нужно разложить органическое вещество, проще всего сильнымъ накаливаніемъ.

Магнитный желѣзнякъ. Окись желѣза соединяется съ закисью въ соединеніе $Fe_2O_3 + FeO = Fe_3O_4$, которое обильно встрѣчается въ природѣ и образуетъ очень цѣнную желѣзную руду. Оно называется магнитнымъ желѣзнякомъ, такъ какъ въ немъ часто обнаруживается сильный естественный магнетизмъ; химическое названіе — закисъ-окись желѣза.

Магнитный желѣзнякъ кристаллизуется въ правильныхъ октаэдрахъ и изоморфенъ со шпинелью (ст. 527), состоящей изъ окиси алюминія и окиси магнія, $Al_2O_3 + MgO$. Какъ видно, оба соединенія составлены по одному и тому же типу, такъ какъ оба состоятъ изъ одного соединительнаго вѣса Me_2O_3 и одного соединительнаго вѣса MeO . Только въ этомъ случаѣ имѣется исключительно металлъ желѣзо, который соответствуетъ въ двузначной формѣ магнію, а въ трехзначной формѣ — алюминію. Слѣдовательно, въ магнитномъ желѣзнякѣ проявляются оба изоморфныхъ соотношенія желѣза.

Если смѣшать соль закиси и окиси желѣза въ такомъ отношеніи, чтобы во второй желѣза было вдвое больше, чѣмъ въ первой, и вылить смѣсь въ избытокъ щелочи, то получаютъ черный зернистый осадокъ,

который можно разсматривать, как гидратъ указаннаго соединенія. По-видимому, существуетъ также солеобразное основаніе, которое представляетъ собой соединеніе гидратовъ закиси и окиси желѣза и отъ котораго зависитъ зеленоватый цвѣтъ солей закиси желѣза; однако, если оно существуетъ, то очень непостоянно, потому что его соли распадаются почти сплошь на смѣсь солей закиси и окиси желѣза.

Соли окиси желѣза. Хлорное желѣзо, $FeCl_3$, получается при нагреваніи желѣза въ струѣ хлора; при этомъ оно возгоняется въ формѣ металлическихъ, блестящихъ темно-зеленыхъ кристалловъ и гораздо легче улетучивается, чѣмъ хлористое желѣзо.

Въ водѣ кристаллы растворяются съ сильнымъ нагреваніемъ и образуютъ желтовато-бурый растворъ, изъ котораго нельзя получить безводную соль ни выпариваніемъ, ни прокаливаніемъ. Напротивъ, смотря по температурѣ и концентраціи, кристаллизуются четыре различныхъ гидрата, содержащіе отъ 12 до $4H_2O$. Если попробовать удалить послѣднюю воду нагреваніемъ, то одновременно выдѣлится хлористый водородъ и останется окись желѣза.

Водное хлорное желѣзо можно получить раствореніемъ окиси желѣза въ соляной кислотѣ, пропусканіемъ хлора черезъ растворъ хлористаго желѣза и другимъ путемъ. Если выпарить растворъ до содержанія воды, отвѣчающаго $FeCl_3 + 6H_2O$, то при охлажденіи жидкость затвердѣваетъ въ желтые кристаллы водной соли, которая очень легко растворится въ водѣ. 43,5% растворъ этой соли представляетъ медно-камень.

Хлорное желѣзо растворяется также и въ другихъ растворителяхъ, какъ-то: алкогольъ и эфиръ. Растворы—желтаго цвѣта; желтый цвѣтъ, слѣдовательно, есть цвѣтъ хлорнаго желѣза въ недиссоциированномъ состояніи.

Водные растворы обнаруживаютъ сильную кислую реакцію, такъ какъ, благодаря слабымъ основнымъ свойствамъ гидрата окиси желѣза, они отчасти расщепляются гидролитически. Расщепленіе усиливается по мѣрѣ разжиженія и повышенія температуры; оно замѣчается уже на глазъ по исчезновенію желтаго цвѣта недиссоциирующаго хлорнаго желѣза, который замѣняется красно-бурымъ цвѣтомъ соответствующаго коллоидальнаго гидрата окиси желѣза.

* Эти отношенія можно показать очень наглядно съ помощью нѣкоторыхъ простыхъ опытовъ. Берутъ двѣ одинаковыя малыя порціи довольно разведеннаго раствора хлорнаго желѣза и въ одну вливаютъ воды до тѣхъ поръ, пока растворъ не станетъ безцвѣтнымъ. Въ другую добавляют такой же объемъ крѣпкой соляной кислоты и получаютъ интенсивно желтаго цвѣта жидкость. Вслѣдствіе большой концентраціи хлора-іона во второмъ опытѣ, электролитическая диссоціація хлорнаго желѣза сильно ослаблена и желтый цвѣтъ недиссоциированнаго вещества усиливается.

* Если раздѣлить разведенный безцвѣтный растворъ хлорнаго желѣза на двѣ равныя части, которыя помѣстить въ двѣ одинаковой длины пробирки, и если одну часть нагревать, то она окрашивается въ буро-красный цвѣтъ, потому что, благодаря гидролизу, получаются соляная кислота и

коллоидальный гидрат окиси железа. Эта окраска продолжается оставаться, если поместить, нагретую пробирку в холодную воду, так что объ жидкости принимают одинаковую температуру. Но если сохранять объ пробирки несколько дней, то окраска нагретавшегося раствора ослабевает и, в концъ-концовъ, объ пробы будутъ имѣть опять одинаковый цвѣтъ. Это основано на томъ, что усиленный при высокой температурѣ гидролизъ ослабляется при низкой температурѣ, причемъ соляная кислота и гидратъ окиси железа опять преобразуются въ наибольшей части въ хлорное желѣзо, соответственно въ ионъ окиси желѣза и хлоръ-ионъ.

Бромное и іодное желѣзо. Въ то время, какъ бромное соединеніе ряда окиси желѣза не представляетъ никакого особеннаго интереса, такой интересъ имѣеть іодное соединеніе. Уже на стр. 541 было замѣчено, что здѣсь существуетъ измѣримое химическое равновѣсіе составныхъ частей. Если внести въ растворъ іодистаго желѣза, FeJ_2 , столько чистаго іода, сколько нужно по формулѣ FeJ_3 , то хотя онъ и растворяется, но растворъ еще показываетъ реакцію чистаго іода и при повышенной температурѣ іодъ испаряется. Слѣдовательно, реакція $2FeJ_2 + J_2 = 2FeJ_3$ не идетъ сполна, но возможна также въ значительной степени обратная реакція. Если іодъ удалить изъ сферы равновѣсія, то оно должно измѣниться въ обратномъ смыслѣ, т.-е., въ концъ-концовъ, должно оставаться іодистое желѣзо, только реакція будетъ затрудняться по мѣрѣ удаленія іода.

Если написать наличные іоны, то получается уравненіе $2Fe^{++} + J_2 = 2Fe^{3+} + 2J^-$ и можно сослаться на разсужденія, приведенныя на стр. 541.

* Этой реакціей пользуются въ анализѣ для отдѣленія іода отъ хлора и брома. Для этой цѣли смѣшиваютъ растворы, содержащіе галлонды въ видѣ іоновъ, съ избыткомъ соли окиси желѣза, и жидкость дестиллируютъ. Тогда іодъ улетучивается съ парами воды, а іоны брома и хлора остаются. Улетучивающійся іодъ собираютъ въ растворъ іодистаго калия и титруютъ сѣрноватистокислымъ натромъ.

* Смѣсь іодистаго и іоднаго желѣза получается, какъ промежуточный продуктъ, при приготовленіи іодистаго калия. Смѣшиваютъ іодъ и желѣзо съ прибавленіемъ воды въ отношеніи $3Fe : 8J$, причемъ все переходитъ въ растворъ, который осаждаютъ фдкимъ или углекислымъ калиемъ. Іодистый калий получается въ растворѣ и желѣзо выдѣляется въ формѣ, указанной на стр. 547, именно черной закиси-окиси, которая отфильтровывается и промывается легче, чѣмъ другіе окислы желѣза.

Фторное желѣзо, FeF_3 , отличается чрезвычайно малой диссоціацией на іоны, и потому не даетъ реакцій, свойственныхъ іонамъ окиси желѣза и фтора. Это—трудно растворимое бѣлое соединеніе, которое образуетъ съ фтористыми щелочами соединенія типа криолита (стр. 529); они представляютъ собой щелочныя соли трехзначнаго іона, FeF_3^{+++} .

Сѣрнокислая окись желѣза, $Fe_2(SO_4)_3$, получается, если къ раствору сѣрнокислой закиси желѣза прилить сѣрной кислоты вдвое меньше того, сколько въ ней имѣется, и, прибавивши азотной кислоты (для окис-

сленія іона закиси въ іонъ окиси желѣза), выпарить растворъ. Послѣ прокаливанія остатка получается, въ концѣ-концовъ, желтовато-бѣлый порошокъ, который, повидимому, не желаетъ раствориться въ водѣ; но если оставить его на долгое время въ водѣ, то іонъ въ большомъ количествѣ переходитъ въ растворъ и можно получить довольно концентрированный растворъ. Слѣдовательно, это — соль съ очень малою скоростью растворенія.

Растворы $Fe_2(SO_4)_3$ буро-краснаго цвѣта, но окрашиваются тѣмъ блѣднѣе, чѣмъ больше прибавлено чистой кислоты. Это зависитъ отъ гидролиза, который устраняется свободной кислотой. Сильное разжиженіе снова усиливаетъ гидролизъ.

Съ сѣрнистыми калиемъ или аммоніемъ сѣрнокислая окись желѣза кристаллизуется въ квасцы, которые носятъ названіе желѣзныхъ квасцовъ. Соль является въ октаэдрахъ, которые обыкновенно бывають фіолетоваго цвѣта (вѣроятно, отъ слѣдовъ марганца); чистая соль почти безцвѣтна, слегка желтоватаго цвѣта. Употребляютъ желѣзные квасцы обыкновенно, если требуется соль окиси желѣза и почему-либо исключается хлорное желѣзо.

Родановое желѣзо, $Fe(SCN)_3$, — чрезвычайно легко растворимая въ водѣ соль, которая въ недиссоціированномъ состояніи интенсивно красно-бурого цвѣта. Поэтому можно узнать, незначительное количество іона окиси желѣза, если къ раствору прибавить избытокъ родана-іона, напримѣръ, роданистаго калия. Такъ какъ реакція зависитъ отъ недиссоціированнаго родановаго желѣза (потому что какъ іонъ родана, такъ и іонъ окиси желѣза безцвѣтны или, вѣрнѣе, слабо желтаго цвѣта), то она будетъ тѣмъ яснѣе, чѣмъ больше имѣется недиссоціированнаго соединенія при прочихъ равныхъ условіяхъ.

* Это достигается прежде всего большимъ избыткомъ родана-іона. Если влить въ растворъ, содержащій очень немного іона окиси желѣза, лишь эквивалентное количество родана-іона, то получается слабая окраска, которая усиливается по мѣрѣ увеличенія концентраціи родана-іона. Затѣмъ реакція будетъ яснѣе, если жидкость взболтать съ эфиромъ. Родановое желѣзо въ недиссоціированномъ состояніи растворяется въ эфирѣ; поэтому избыточная недиссоціированная часть переходитъ большей частью въ эфиръ; въ водномъ растворѣ образуется новое соединеніе, которое опять переходитъ въ эфиръ, и при окончательномъ равновѣсіи въ эфирѣ оказывается недиссоціирующаго родановаго желѣза гораздо больше, чѣмъ было до этого въ водномъ растворѣ. Результатомъ является соответственное повышеніе чувствительности реакціи.

* Если приливать концентрированный растворъ сѣрнокислаго ката или аммонія въ жидкость, окрашенную отъ родановаго желѣза въ красный цвѣтъ, то красный цвѣтъ становится слабѣе и, наконецъ, совершенно исчезаетъ. Это происходитъ оттого, что отъ избытка іона сѣрной кислоты іонъ окиси желѣза потребляется на образованіе недиссоціирующей сѣрнокислой окиси желѣза, которая безцвѣтна. Соли одноосновныхъ кислотъ дѣйствуютъ не такъ сильно, такъ какъ вообще соли окиси желѣза многоосновныхъ кислотъ меньше диссоціируютъ, чѣмъ соли одноосновныхъ. Очень сильно дѣйствуютъ фтористыя соли (стр. 548).

Другія соли окиси желѣза. *Уксуснокислая окись желѣза*—непрочная соль, отношеніе которой важно для аналитическихъ цѣлей. Если къ раствору соли окиси желѣза прибавить уксуснокислаго натра (или іонъ уксусной кислоты въ какой-нибудь другой формѣ), то жидкость окрашивается въ темнокрасный цвѣтъ, отъ соответствующаго недиссоциирующаго уксуснокислаго желѣза. Этой реакціей пользуются какъ реактивомъ на уксусную кислоту; однако, есть много еще другихъ аніоновъ, которые даютъ подобную окраску, такъ что реакція не характерна. Если нагревать красный растворъ, то онъ мутится и даетъ осадокъ основнаго уксуснокислаго желѣза, который содержитъ въ себѣ все желѣзо. Можно такимъ путемъ выдѣлить желѣзо (въ состояніи окиси желѣза) изъ кислыхъ растворовъ, что важно при нѣкоторыхъ отдѣленіяхъ.

* Если охладить жидкость съ ея осадкомъ, то она снова окрашивается постепенно въ красный цвѣтъ и желѣзо начинаетъ растворяться.

* Объясненіе реакціи одинаково съ тѣмъ, которое было изложено при уксуснокисломъ алюминіи (стр. 533). Такъ какъ уксусная кислота—слабая кислота (подородъ-іонъ ея еще уменьшается избыткомъ іона уксусной кислоты отъ прибавленнаго уксуснокислаго натра), то происходитъ сильный гидролизъ, который при нагреваніи идетъ такъ далеко, что гидратъ окиси желѣза, соответственно основная уксуснокислая соль, выпадаетъ. Обратное образованіе при низкой температурѣ происходитъ въслѣдствіе ослабленія гидролиза.

Фосфорнокислая окись желѣза, $FePO_4$, получается изъ раствора уксуснокислой окиси желѣза отъ прибавленія фосфорнокислаго натра въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка, который, въ противоположность большинству другихъ фосфатовъ, въ уксусной кислотѣ замѣтно не растворяется. Это свойство также находитъ аналитическое примѣненіе.

Сѣрнистыя соединенія желѣза. При нагреваніи желѣза съ сѣрой получается черная масса состава FeS , съ которой мы познакомились какъ съ матеріаломъ для полученія сѣроводорода. Можно получать его въ любомъ количествѣ, если желѣзный стержень раскалить на одномъ концѣ, опустить его въ большой тигель и прибавлять туда куски сѣры. Съ сильнымъ накаливаніемъ, отъ котораго сѣрнистое желѣзо плавится, оба элемента соединяются и, одновременно прибавляя сѣры и подвигая желѣзный стержень, продолжаютъ полученіе сѣрнистаго желѣза.

* Водное сѣрнистое желѣзо—чернаго цвѣта; она образуется, если смѣшать сѣру и желѣзные опилки въ вѣсовомъ отношеніи 32 : 56, смочить водой и предоставить самимъ себѣ. Реакція начинается постепенно, ускоряется сама собою отъ выдѣляющагося тепла и можетъ при большихъ массахъ ускориться, настолько что масса раскаливается. Подобные опыты раньше иногда производились, какъ подражаніе вулканическимъ явленіямъ; но такъ какъ лава естественныхъ вулкановъ состоитъ не изъ сѣрнистаго желѣза, то здѣсь все сводится только къ вышнему сходству.

Сѣрнистое желѣзо легко разлагается кислотами, образуя соль закиси желѣза и сѣроводородъ (стр. 265), и потому не образуется при пропусканіи сѣроводорода въ растворъ соли закиси желѣза. Напротивъ, отъ сѣрнистаго аммонія въ растворахъ солей закиси желѣза получается чер-

ный осадок водного сѣрнистаго желѣза, который въ мелко раздробленномъ состояннн кажется зеленовато-чернымъ и представляетъ очень чувствительную реакцію на желѣзо. На воздухѣ сѣрнистое желѣзо быстро окисляется, прежде всего въ сѣрниокислую закись желѣза (стр. 543), такъ что оно не можетъ промываться на фильтрѣ, не растворяясь.

Въ природѣ сѣрнистое желѣзо встрѣчается, какъ магнитный колчеданъ, въ желто-бурыхъ, съ металлическимъ блескомъ массахъ, которые имѣютъ очень близкій къ простому сѣрнистому желѣзу составъ, но всегда заключаютъ небольшой избытокъ сѣры. Какъ объяснить это отклоненiе отъ закона постоянныхъ отношенiй—это еще не выяснено.

Сѣрнистое желѣзо, составъ котораго соответствовалъ бы составу окиси желѣза, слѣдовательно, Fe_2S_3 , неизвѣстно. Это представляетъ рѣзкое отклоненiе отъ весьма общаго въ остальныхъ случаяхъ правила, по которому кислородныя и сѣрнистыя соединенiя имѣютъ соответственный составъ. Еще рѣзче становится это отклоненiе въ виду того, что чаще всего встрѣчающееся въ природѣ сѣрнистое желѣзо имѣетъ составъ FeS_2 , которому опять-таки нѣтъ соответствующаго кислороднаго соединенiя.

Если въ растворѣ соли окиси желѣза пропускать сѣроводородъ, то появляется бѣлая муть и жидкость дѣлается кислой. Муть представляетъ собой тонко раздробленную сѣру и реакція состоитъ въ томъ, что сѣроводородъ возстановляетъ ионъ окиси желѣза въ ионъ закиси. Явленiе можно объяснить проще всего, какъ взаимодействiе отрицательнаго iона сѣры съ положительнымъ iономъ окиси желѣза, причѣмъ первый теряетъ свой зарядъ сполна, а второй теряетъ отчасти: $2Fe^{+++} + S^{--} = 2Fe^{++} + S$. Принадлежащiй сѣроводороду водородъ-iонъ обуславливаетъ появленiе кислой реакцiи.

Двусѣрнистое желѣзо, FeS_2 , называется, какъ минералъ, желѣзнымъ или сѣрнымъ колчеданомъ и представляетъ латуно-желтые кристаллы правильной системы, которые встрѣчаются очень часто (например, какъ включенiя, почти во всѣхъ каменныхъ угляхъ). Желѣзный колчеданъ представляетъ собой важный материалъ для приготовленiя сѣрной кислоты; для этой цѣли онъ обжигается въ особо устроенныхъ печахъ, т.-е. накаливается при доступѣ воздуха, и тогда сгораетъ безъ дальнѣйшаго притока теплоты въ окись желѣза, которая остается, и въ двуокись сѣры, которая улетучивается: $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$. Отъ накалiванiя безъ доступа воздуха колчеданъ теритъ часть своей сѣры.

Желѣзная кислота и ферраты. Желѣзо при накалiваннн съ селитрой сгораетъ съ сильной реакцiей. Если послѣ охлажденiя (не въ горячемъ состояннн) продуктъ растворитъ въ водѣ, то получаютъ жидкость, окрашенную въ темно-красный цвѣтъ, которая между тѣмъ очень непостоянна, такъ какъ быстро обезцвѣчивается и выдѣляетъ при этомъ хлопья окиси желѣза. Подобнаго вида жидкость получаютъ при электролизѣ калийной щелочи съ анодомъ изъ чугуна, затѣмъ при пропусканин газообразнаго хлора черезъ растворъ кали, въ которомъ находится гидратъ окиси желѣза.

Красный цвѣтъ зависитъ отъ незначительнаго количества соли, состоянн которой K_2FeO_4 и которая заключаетъ, слѣдовательно, анионъ

FeO''_4 . Соли очень легко разлагаются в растворе, причем теряет кислород. При подкислении разложение происходит моментально. Железнокислый калий или феррат калия в твердом состоянии несколько прочнее; он изоморфен с сѣрнокислым калием, K_2SO_4 .

Синеродистые соединения железа. Уже при описании цианистого калия было указано, что онъ соединяется съ железомъ въ хорошо кристаллизующиеся и прочныя вещества. Они оказываются солями сложных анионовъ, которыя хотя и содержатъ желѣзо, но обыкновенно не даютъ реакцій желѣза. Такъ какъ „реакціи желѣза“ являются реакціями закиси и окиси желѣза, то можно заключить, что ихъ итъ, или же онѣ присутствуютъ только въ чрезвычайно малой концентраціи.

Соединенія получаются очень легко при дѣйствіи цианистыхъ щелочей на желѣзо или какое-нибудь соединеніе желѣза. У металлическаго желѣза реакція идетъ съ выдѣленіемъ водорода и съ образованіемъ гидрата окиси калия по уравненію: $6KCN + Fe + 2H_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2$. Если взять какую-нибудь соль желѣза, то образуется еще соответствующая соль калия. При этомъ безразлично, растворяется ли соль желѣза или итъ, такъ какъ цианистый калий при всѣхъ условіяхъ дѣйствуетъ растворяющимъ образомъ.

Изъ раствора при сгущеніи получаютъ соль въ формѣ свѣтло-желтыхъ водныхъ кристалловъ состава $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, которыя даютъ блѣдно-желтый растворъ. Какъ показываетъ формула, здѣсь имѣется калийная соль четырехосновной кислоты $H_4Fe(CN)_6$, которая называется *железистосинеродистой кислотой*; поэтому калийная соль называется *железистосинеродистымъ калиемъ*. Волѣе извѣстна она подъ старымъ названіемъ *желтой кровяной соли*, потому что имѣетъ желтый цвѣтъ и раньше добывалась обугливаніемъ крови и выпечиваніемъ остатка водой.

Железистосинеродистыя соли не даютъ реакціи ціана такъ же, какъ и реакціи желѣза; особенно онѣ не ядовиты, тогда какъ ціангидрогѣнъ въ высшей степени ядовитъ. Это составляетъ дальнѣйшее доказательство того, что составныя части соли не находятся одна на ряду съ другою, какъ у обыкновенныхъ двойныхъ солей, но соединены въ новый анионъ $Fe(CN)_6'''$.

Если въ концентрированный растворъ калийной соли влить крѣпкой соляной кислоты, то выпадаетъ бѣлый, большей частью слегка синеватый кристаллическій осадокъ состава $H_4Fe(CN)_6$, т. е. железистосинеродистая кислота. Она легко растворяется въ водѣ съ сильно кислой реакціей въ жидкость, которая, однако, не очень устойчива, но, выдѣляя синій осадокъ, испытываетъ сложное разложеніе.

Железистосинеродистая кислота соединяется со всѣми основаніями въ соответствующія соли, изъ которыхъ соли щелочныхъ металловъ легко растворимы; соли щелочноземельныхъ металловъ частью довольно трудно растворимы, соли же тяжелыхъ металловъ практически нерастворимы. Поэтого показываютъ большей частью рѣзкія окрашиванія и служатъ поэтому для открытія нѣкоторыхъ металловъ.

Если растворъ железистосинеродистаго калия влить въ растворъ, содержащій ионъ закиси желѣза, то получаютъ бѣлый осадокъ соли закиси

железа железистосинеродистой кислоты, $Fe_2Fe(CN)_6$. Объ этомъ осадкѣ можно сказать то же, что было сказано на стр. 542 о гидратѣ закиси железа. Онъ получается бѣлымъ только въ отсутствіи кислорода и незначительное количество кислорода или окисляющихъ веществъ окрашиваютъ его въ синій цвѣтъ, причемъ образуется соединеніе (сейчасъ придется указать, его) окиси железа. Этотъ осадокъ употребляется для доказательства отсутствія свободнаго кислорода, напримѣръ, въ газахъ, и для этой цѣли оказывается одной изъ самыхъ чувствительныхъ пробъ.

Слѣдуетъ обратить вниманіе на то, что объ части железа, заключенія въ этомъ соединеніи, относится совершенно различно. Въ то время, какъ двѣ трети вошли въ составъ соли, какъ іонъ закиси железа, и соответственно этому реагируютъ, послѣдняя треть отличается по реакціямъ. Если облить бѣлый осадокъ, напримѣръ, растворомъ кали, то онъ разлагается, выдѣляя гидратъ закиси железа, и въ жидкости оказывается железистосинеродистый калий. Двѣ трети железа уходятъ, слѣдовательно, въ осадокъ, а послѣдняя треть— въ растворъ; растворъ железистосинеродистаго калия дальше отъ ѣдкаго кали не измѣняется.

Если соединить железистосинеродистый іонъ съ іономъ окиси железа (вмѣсто закиси), то получается соль окиси железа железистосинеродистой кислоты. Такъ какъ іонъ окиси железа трехзначенъ, а аніонъ железистосинеродистой кислоты четырехзначенъ, то нейтральная соль требуетъ на четыре соединительныхъ вѣса іона окиси железа три соединительныхъ вѣса железистосинеродистаго іона и формула соли— $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ или въ суммѣ— $Fe_7(CN)_{18}$. Соединеніе—интенсивно синій осадокъ, цвѣтъ котораго ясно замѣтенъ уже при очень незначительномъ количествѣ и поэтому является очень чувствительной реакціей на іонъ Fe^{+++} . Благодаря красному цвѣту, оно употребляется въ технику и извѣстно въ торговлѣ подъ именемъ берлинской лазури. На практикѣ замѣчено, что, хотя къ кислотамъ оно нечувствительно, но отъ основаній обезцвѣчивается и разлагается.

Это разложеніе основывается на тѣхъ же самыхъ процессахъ, какіе сейчасъ были описаны. Если обработать цианистую закись-окись железа, какъ слѣдуетъ называть эту соль, ѣдкимъ кали, то остается железистосинеродистый калий, а гидратъ окиси железа выдѣляется: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH = 3K_4Fe(CN)_6 + 4Fe(OH)_3$. Опять двѣ части железа въ соединеніи относятся различно.

* Подобные процессы служатъ для полученія въ большихъ размѣрахъ железистосинеродистаго калия. Въ газовомъ производствѣ освобождаютъ сырой свѣтильный газъ отъ сѣроводорода пропусканіемъ черезъ смѣсь извести и желѣзнаго купороса; сѣроводородъ, переходить при этомъ въ сѣрнистое желѣзо. Въ неочищенномъ газѣ одновременно встрѣчается и незначительное количество цианистаго аммонія, который въ очищающихъ массахъ превращается въ цианистый кальцій и дальше въ железистосинеродистый кальцій. Эта соль, въ случаѣ надобности, послѣ прибавленія извести выщелачивается подой и хлористымъ и углекислымъ калиемъ переводится въ калийную соль. Сѣрнистое желѣзо, произвольно окисляясь,

на воздухъ, превращается въ сѣрнистую закись желѣза, при новомъ же прибавленіи извести очищающая масса опять становится пригодной къ употребленію или „регенерируется“.

На только-что описанныхъ реакціяхъ основывается также указанное на стр. 400 открытіе незначительныхъ количествъ цианистоводородной кислоты. Растворъ осаждаютъ избыткомъ кали или натра, чтобы получить цианистую щелочь, и потомъ прибавляютъ желѣзной соли; тогда получается (стр. 552) желѣзистосинеродистый калий; желѣзная соль должна быть въ избыткѣ. Если подкислить жидкость, то желѣзистосинеродистый іонъ реагируетъ на іонъ окиси желѣза и осаждается берлинская лазурь. Если количество цiana очень мало, то берлинская лазурь остается въ коллоидальномъ растворѣ и получается синяя прозрачная жидкость.

Между тѣмъ какъ желѣзистосинеродистый іонъ на холоду очень постояненъ, при нагреваніи разлагается и переходитъ въ болѣе простые соединенія. Желѣзистосинеродистый калий чернѣетъ при плавленіи, выделяется азотъ, получается углеродистое желѣзо и расплавленная масса состоитъ преимущественно изъ цианистаго калия: $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2$. Прежде въ этомъ состояніи обыкновенный способъ полученія цианистаго калия, однако, при этомъ треть цiana терялась. Чтобы избѣжать этой потери, въ настоящее время сплавляютъ тщательно высушенный желѣзистосинеродистый калий съ натріемъ. Тогда выделяется желѣзо, причемъ получаютъ смѣсь цианистаго калия и цианистаго натра, которая для большинства примѣненій пригодна такъ же, какъ чистый цианистый калий, такъ какъ при этихъ примѣненіяхъ важенъ цианъ-іонъ, а не калий-іонъ. Реакція происходитъ по уравненію $K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$. Легко подвижная сплавленная масса сливается съ выделившимся желѣзомъ гораздо легче, чѣмъ при старомъ способѣ цианистый калий съ углеродистаго желѣза.

Подъ вліяніемъ кислотъ желѣзистосинеродистая кислота также распадается, слегка разогрѣваясь. Если дистиллировать желѣзистосинеродистый калий съ разведенной сѣрной кислотой, то цианистый водородъ отгоняется, тогда какъ почти половина цiana остается въ формѣ свѣтло-синяго соединенія, которое близко стоитъ къ цианистой закиси-окиси желѣза (стр. 558). Разложеніе слишкомъ сложно, чтобы можно было выразить его простымъ уравненіемъ. Теперь, когда легко достать почти чистый цианистый калий, для полученія синильной кислоты проще разлагать его разведенной кислотой.

Желѣзосинеродистыя соединенія. При дѣйствіи окислителей растворъ желтой кровяной соли окрашивается въ темный зелено-бурый цвѣтъ, и изъ выпаренной жидкости кристаллизуется темно-красная, безводная соль, (составъ $K_3Fe(CN)_6$), легко растворимая въ водѣ съ интенсивно желтой окраской. Растворъ разлагается довольно быстро, тогда какъ сухая соль—постоянна.

Если окислителемъ служитъ хлоръ, то процессъ выразится въ слѣдующемъ видѣ: $2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$, или если написать іоны: $2Fe(CN)_6^{4-} + Cl_2 = 2Fe(CN)_6^{3-} + 2Cl^-$.

Какъ видно изъ этихъ формулъ, анионъ новой соли составленъ такъ же, какъ анионъ старой, именно $Fe(CN)_6$, и различіе состоитъ въ томъ, что новый анионъ трехзначенъ, тогда какъ прежій четырехзначенъ. Является, слѣдовательно, совершенно такое же различіе, какъ между іонами закиси и окиси желѣза, которые при одинаковомъ составѣ различаются также зарядомъ ихъ іона. И такъ какъ увеличеніе положительнаго заряда равнозначно уменьшенію отрицательнаго, то соответствуютъ другъ другу: іонъ закиси желѣза Fe^{2+} и іонъ $Fe(CN)_6^{4-}$, іонъ окиси желѣза Fe^{3+} и іонъ $Fe(CN)_6^{3-}$.

Общія свойства желѣзосинеродистыхъ соединений сходны съ желѣзистосинеродистыми соединениями. Въ этихъ соединенияхъ также нельзя наблюдать реакцій ни іона окиси желѣза, ни ціана-іона. Реакціи съ солями желѣза, напротивъ, нѣсколько отличаются.

Если встрѣчаются іонъ закиси желѣза и желѣзосинеродистый іонъ, то получается синій осадокъ, который очень похожъ на берлинскую лазурь, но нѣсколько иного состава, потому что образующаяся соль, желѣзосинеродистая закиси желѣза, имѣетъ составъ $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, т. е. въ суммѣ — $Fe_5(CN)_{12}$. Она содержитъ, слѣдовательно, на одну часть желѣза 2,40 ціана, тогда какъ берлинская лазурь на одну часть желѣза содержитъ 2,53 ціана.

Съ солями окиси желѣза не получается никакого осадка, но только жидкость окрашивается нѣсколько темнѣе. Желѣзосинеродистая окись желѣза въ водѣ растворима и въ недиссоциированномъ состояніи—темнаго цвѣта.

Концентрированной соляной кислотой изъ раствора солей можно выдѣлить желѣзосинеродистоводородную кислоту, $H_3Fe(CN)_6$, которая получается въ видѣ легко растворимыхъ бурыхъ иголъ.

Синее соединеніе закиси желѣза такъ же, какъ берлинская лазурь, разлагается щелочами, потому что при этомъ, получается желѣзистосинеродистый калий и гидратъ окиси желѣза, вмѣсто желѣзосинеродистаго калия и гидрата закиси желѣза, которые нужно было бы ожидать. Это зависитъ отъ того, что первичный желѣзосинеродистый калий отъ гидрата закиси желѣза, который оказывается очень сильнымъ восстановителемъ, восстанавливается въ соединеніе закиси, тогда какъ гидратъ закиси желѣза переходитъ въ гидратъ окиси желѣза.

Другія комплексныя соединенія. Кромѣ ціана, желѣзо можетъ образовывать комплексныя соединенія еще со многими другими веществами, которыя заключаютъ въ себѣ сложные желѣзо-содержащіе іоны и потому реакцій іона желѣза не даютъ или даютъ только не вполне. Описание большинства подобнаго рода веществъ здѣсь приходится опустить; можно назвать только нѣкоторые, которые важны по особымъ, именно аналитическимъ основаніямъ.

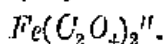
Прежде всего слѣдуетъ назвать здѣсь соединенія, которыя получаются при взаимодействіи окиси азота или высшихъ кислородныхъ соединений азота съ солями закиси желѣза. Последнія (HNO_3 , HNO_2) при этомъ восстанавливаются въ окись азота, которая соединяется съ іономъ закиси въ комплексный іонъ $FeNO^{2+}$. Этотъ іонъ, однако, довольно непроченъ, потому что расщепляется уже отъ кипяченія ра-

створа, и окиси азота улетучивается, а ионъ закиси желѣза остается. Этимъ отношеніемъ пользуются для полученія чистой окиси азота изъ смѣшанныхъ газовъ. На этомъ также основывается аналитическое открытіе окиси азота въ вышнихъ кислородныхъ соединеніяхъ азота (стр. 331).

Затѣмъ комплексныя аніоны желѣза образуютъ соединенія гидраты окиси желѣза съ гидроксильными органическими (также и некоторыми неорганическими) веществами, которыя были указаны на стр. 546. Эти комплексы легко опредѣляются тѣмъ, что ихъ растворы не осаждаются щелочами.

Щавелевокислыя соли желѣза. Изъ комплекснымъ соединеніямъ можно причислить также и желѣзные соли щавелевой кислоты, которыя, благодаря несходству ихъ цвѣта съ обычными цвѣтами закисныхъ и окисныхъ соединеній желѣза, издавна считались химической загадкой.

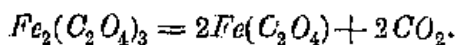
Если прилить къ раствору соли закиси желѣза свободной щавелевой кислоты, то выпадаетъ кристаллическій осадокъ щавелевокислой закиси желѣза, который трудно растворимъ въ водѣ. Въ противоположность другимъ солямъ закиси желѣза, онъ окрашенъ не въ зеленоватый цвѣтъ, а въ желто-красный, какъ соль окиси желѣза. Въ избыткѣ щавелевокислаго калия она растворяется съ интенсивно оранжевой окраской и изъ раствора можно получить соль $K_2Fe(C_2O_4)_2$ въ кристаллахъ. Слѣдовательно, въ растворѣ образуется соль комплекснаго іона



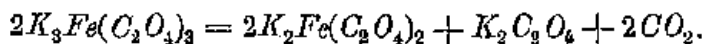
* Растворъ калийной соли, который получаютъ въ моментъ употребленія, смѣшивая растворы желѣзнаго купороса и нейтральнаго щавелевокислаго калия, благодаря его сильно возстановляющимъ свойствамъ, служитъ въ фотографіи для проявленія бромосеребряныхъ пластинокъ.

Влажный гидратъ окиси желѣза легко растворяется въ щавелевой кислотѣ въ жидкости, которая, опять въ противоположность другимъ солямъ окиси желѣза, окрашена въ зеленый цвѣтъ. Между тѣмъ кристальный изумрудно-зеленый цвѣтъ не походитъ на блѣдно-зеленый цвѣтъ соли закиси желѣза. Изъ раствора можно получить плохо кристаллизующуюся щавелевокислую окись желѣза, которая очень легко разлагается. Но если прибавить другой щавелевой соли, то получается великолѣпно кристаллизующаяся, зеленая соль комплекснаго іона щавелевокислой окиси желѣза, $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$, напримеръ, соль калия $K_3Fe(C_2O_4)_3$.

Растворы (также зеленого цвѣта) этихъ солей въ высшей степени чувствительны къ свѣту. Растворъ щавелевокислой окиси желѣза на солнечномъ свѣту почти моментально даетъ желтый осадокъ щавелевокислой закиси желѣза и выдѣляется углекислый газъ



Такъ же относятся соли желѣзощавелевой кислоты, которыя переходятъ въ соответствующія соли железистощавелевой кислоты:



Этими явлениями пользуются въ фотографіи, въ особенности для интнотипіи, потому что отъ освѣщенія подъ „негативомъ“ происходитъ

тбисное возстановленіе и получающій желѣзистовазеленокислый калий употребляется для возстановленія платины изъ имѣющагося соединенія. Растворъ употребляютъ какъ „химическій фотометръ“, т. е. какъ аппаратъ для измѣренія силы химически дѣйствующаго свѣта. Однако, результаты, не говоря о другихъ недостаткахъ, имѣютъ лишь небольшую цбизность, потому что каждое свѣточувствительное вещество имѣетъ свою особенную область свѣтовыхъ волнъ, которую поглощаетъ и потребляетъ для химическихъ реакцій. „Химической силы свѣта“ въ абсолютномъ смыслѣ, слѣдовательно, онъ не показываетъ совсѣмъ, и каждый химическій фотометръ показываетъ только силу опредѣленной, зависящей отъ его природы, области лучей свѣта, который служилъ при изслѣдованіи.

Карбонилы желѣза. Окись углерода даетъ съ желѣзомъ весьма замѣчательныя соединенія, которыя образуются медленно, если заставить дѣйствовать другъ на друга обѣ составныя части при обыкновенной или немного повышенной температурѣ. При этомъ получаютъ различныя вещества, которыя содержатъ отъ 4 до 7 частей CO на 1 часть Fe и легко улетучиваются, такъ что они въ газообразномъ видѣ примѣшиваются къ избытку окиси углерода. Скорость ихъ образованія такъ мала, что даже, пользуясь тонко раздробленнымъ желѣзомъ съ большою поверхностью, получаютъ лишь очень незначительныя количества, которыя трудно изолируются и не легко очищаются.

Въ желѣзныхъ газовыхъ трубкахъ, проводящихъ газъ, богатый окисью углерода, образуются замѣтныя количества этихъ соединеній, именно если газовая труба длинна, и поэтому окись углерода успѣваетъ соединиться съ желѣзомъ. Если для обыкновеннаго примѣненія эти примѣси желѣза въ газѣ—не важны, онѣ имѣютъ серьезное неудобство для газоканальнаго освѣщенія, такъ какъ получающаяся при горѣніи окись желѣза осаждается на свѣткахъ и вредитъ силѣ освѣщенія.

Лучше изученный примѣръ такого соединенія будетъ описанъ при никкелѣ.

Каталитическія дѣйствія желѣза. Какъ въ состояніи іоновъ, такъ и въ безчисленныхъ соединеніяхъ желѣзо производитъ иногда весьма значительныя каталитическія дѣйствія, въ особенности на явленія окисленія. Чтобы составить себѣ представленіе объ этомъ, нужно только смѣшать разведенныя растворы перекиси водорода съ іодистымъ водородомъ или, лучше, іодистый калий плюсъ уксусная кислота. Происходитъ медленная реакція, при которой іодъ освобождается и съ помощью крахмала его легко открыть. Но если прибавить совсѣмъ малое количество какой-нибудь соли закиси желѣза, то послѣдніе наступаетъ несравненно быстрѣе. Подобныя ускоренія доказаны при многихъ другихъ реакціяхъ.

До сихъ поръ неизвѣстны общія законности этихъ явленій. Однако, выясненіе ихъ важно, такъ какъ отъ нихъ, вѣроятно, зависитъ фізіологическое значеніе желѣза. Желѣзо найдено какъ въ красныхъ кровяныхъ тѣльцахъ, такъ и въ зеленомъ красящемъ веществѣ ассимилирующихъ (т. е. возстановляющихъ на свѣту двуокись углерода) растений, и хотя мы въ настоящее время еще не можемъ закономерно выразить суще-

ствующіи здѣсь отношенія, однако, упомянутый фактъ указываетъ на важное направленіе изслѣдованій.

Металлургія желѣза. Такъ какъ въ природѣ металлическое желѣзо не встрѣчается въ значительныхъ массахъ, то колоссальныя количества этого металла, потребляемыя въ промышленности, должны быть добыты изъ его соединенийъ. Для этого служатъ почти исключительно кислородныя соединенія, которыя возстаиваются углемъ.

Это возстановленіе совершается, главнымъ образомъ, въ доменныхъ печахъ, которыя представляютъ собою помѣщеніе удлиненно-яйцевидной формы, выложенное изъ камня; сверху засыпаютъ попеременно слои желѣзной руды и угля вмѣстѣ съ необходимыми для полученія легкоплавкаго шлага „плавнями“. Въ самой нижней части печи находится болѣе узкое цилиндрическое пространство, въ которое вдувается нагрѣтый воздухъ и гдѣ собирается расплавленное желѣзо.

Измѣненія, которыя испытываетъ въ такихъ печахъ руда, довольно разнообразны. Въ верхней части она только накаливается, причемъ изъ водныхъ рудъ выгоняется вода, изъ углекислой закиси желѣза—угольная кислота и руда переводится въ окись желѣза, соотвѣтственно въ закись-окись желѣза. Окислы въ нижнихъ частяхъ печи при болѣе высокой температурѣ массой присутствующей окиси углерода возстаиваются въ металлическое желѣзо. Такъ какъ температура далеко не достаточно высока для плавленія металла, то возстановленное губчатое желѣзо обѣдаетъ съ избыткомъ угля въ самую нижнюю часть печи, гдѣ отъ сгоранія угля въ горячемъ токъ вдуваемого воздуха достигается наивысшая температура. Здѣсь желѣзо соединяется съ углеродомъ и въ формѣ чугуна или сырого желѣза сплавляется и собирается на днѣ печи.

Оттуда время отъ времени желѣзо выпускается и формируется въ удлиненныя глыбы или употребляется для отливки чугунныхъ издѣлій. Образующійся одновременно шлагъ, главнымъ образомъ, смѣсь различныхъ силикатовъ, плаваетъ на жидкомъ желѣзѣ и можетъ постоянно стекать черезъ особый стокъ.

Полученный такимъ образомъ чугунъ, кромѣ приблизительно 4% углерода, содержитъ еще кремній, фосфоръ и сѣру, въ измѣняющихся количествахъ также марганецъ. Для превращенія его въ ковкое желѣзо и сталь должно быть уменьшено не только содержаніе углерода, но и другія примѣси, которыя сильно понижаютъ достоинство этихъ сортовъ желѣза, по возможности должны быть удалены.

Для этого служатъ различные способы, отличающіеся только въ техническомъ отношеніи, но химически все одинаковы: именнo названныя постороннія вещества удаляются окисленіемъ. Яснѣе всего химическія отношенія представляются въ господствующемъ въ настоящее время способѣ Бессемера.

Желѣзо въ расплавленномъ состояніи вносятся въ большія реторты и вдуваются черезъ жидкое желѣзо нагрѣтый воздухъ. Тогда примѣси сгораютъ быстрѣе, чѣмъ желѣзо, и ихъ продукты окисленія удаляются въ видѣ газовъ, а также идутъ въ образующіеся при этомъ шлаки. Тогда какъ уголь, кремній и сѣра этимъ путемъ легко удаляются, пе

достигается выдѣленіе фосфора, пока примѣняли глиняную внутреннюю футеровку реторты. Только съ веденіемъ основной футеровки, состоящей изъ извести или магнезій, отчего фосфоръ переходитъ въ шлаки въ формѣ соответствующаго фосфата, стало также возможно изъ богатого фосфоромъ чугуна получать хорошее ковкое желѣзо и сталь. Получающійся при этомъ богатый фосфорной кислотой шлакъ служить какъ удобреніе, важное для сѣльскаго хозяйства (стр. 501), и называется по имени изобрѣтателя способа Томасовымъ шлакомъ.

Процессъ извлеченія углерода Вессемеровскимъ способомъ, который заканчивается въ очень короткое время, можно контролировать, наблюдая спектръ получающагося при этомъ пламени и прекращая процессъ въ желаемый моментъ. Если оставляютъ въ желѣзѣ 2% углерода, то получаютъ сталь; выдѣляя углеродъ до 1% и менѣе, получаютъ сортъ ковкаго желѣза, называемый литымъ желѣзомъ.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ВОСЬМАЯ.

Марганецъ.

Общія свѣдѣнія. Элементъ марганецъ очень близко стоитъ къ желѣзу. Отъ желѣза онъ отличается тѣмъ, что легче окисляется и у него легче получаются высшія соединенія, нежели у желѣза. Въ остальномъ соответственные соединенія марганца и желѣза весьма сходны и во многихъ случаяхъ изоморфны.

Въ природѣ марганецъ хотя и очень распространенъ, но далеко не такъ обильно, какъ желѣзо. Онъ находится, главнымъ образомъ, въ видѣ перекиси MnO_2 , разнообразное примѣненіе которой намъ встрѣчалось неоднократно.

Въ химическомъ отношеніи марганецъ характеризуется чрезвычайно большимъ разнообразіемъ своихъ соединеній. Онъ образуетъ не менѣе пяти степеней окисленія, изъ которыхъ низшія представляютъ основанія, высшія — кислоты, такъ что существуютъ соответственно большое число различныхъ солей марганца; по этой причинѣ марганецъ обнаруживаетъ весьма разнообразныя соотношенія сродства и изоморфізма; между тѣмъ какъ самый низшій рядъ соединеній приближается къ магнеію, у слѣдующихъ рядовъ оказываются отношенія изоморфізма съ алюминіемъ, титаномъ, сѣрой и хлоромъ.

Соединительный вѣсъ марганца — $Mn = 55$.

Металлическій марганецъ. Въ прежнее время металлическій марганецъ былъ изученъ плохо. Металлъ плавится еще труднѣе желѣза, при высокой же температурѣ также соединяется съ углемъ, такъ что элементъ, получавшійся при возстановленіи кислородныхъ соединеній углемъ, всегда заключалъ въ себѣ довольно много углерода. Въ настоящее время легко приготовить марганецъ безъ углерода возстановленіемъ алюминіемъ по способу Гольдшмита; при этихъ условіяхъ получается металлъ расновато-сѣраго цвѣта, блестящій, болѣе твердый,

тѣмъ желѣзо, и очень стойкій на воздухѣ, тогда какъ прежній углеродистый металлъ окислялся очень быстро. Кислотами онъ легко растворяется и въ этомъ отношеніи занимаетъ первое мѣсто среди тяжелыхъ металловъ; даже въ уксусной кислотѣ онъ бурно выдѣляетъ водородъ; при раствореніи получаются соответствующія соли марганца.

Въ чистомъ видѣ марганецъ не употребляется, но въ большихъ количествахъ идетъ какъ примѣсь къ желѣзу. Бѣлый чугунокъ (стр. 538) содержитъ обыкновенно большія или меньшія количества марганца. Такое желѣзо особенно пригодно для обработки по способу Бессемера, потому что значительная теплота окисленія марганца облегчаетъ поддержаніе необходимой высокой температуры.

Іонъ закиси марганца. Первый рядъ соединений, которыя образуетъ марганецъ, производится отъ двухзначнаго іона Mn^{++} , который во многихъ отношеніяхъ походитъ на магниій-іонъ. Марганецъ-іонъ—бѣдно-розоваго цвѣта; онъ не имѣетъ особеннаго физиологическаго дѣйствія; теплота образованія іона—210 J (50 K).

Гидратъ закиси марганца, $Mn(OH)_2$, получается въ видѣ красновато-бѣлаго осадка при осажденіи раствора марганца щелочами. На воздухѣ осадокъ скоро становится бурнымъ, переходя въ гидратъ окиси марганца; въ избыткѣ щелочей онъ не растворяется, но растворяется амміачными солями. Причина совершенно та же, какъ и у гидрата магниіи (стр. 509); даже степень растворимости приблизительно одинакова. Амміачный растворъ отличается только тѣмъ, что онъ быстро бурѣетъ на воздухѣ и мутится. Вслѣдствіе поглощенія кислорода, образуется гидратъ окиси марганца—болѣе слабое основаніе, не растворимое въ амміачныхъ соляхъ.

При накалываніи углекислой соли или при горячемъ осажденіи получается ангидридъ, закись марганца MnO , въ видѣ зеленоватаго порошка.

Изъ солей закиси прежде всего можно назвать *хлористый марганецъ*, $MnCl_2$. Въ сыромъ видѣ онъ получается, какъ остатокъ отъ приготовленія хлора изъ перекиси марганца (стр. 164); это—бѣдно-розоватая, легко растворимая соль, кристаллизующаяся съ 4 H_2O .

Сѣрноокислый марганецъ, $MnSO_4$, кристаллизуется обыкновенно въ твердыхъ красноватыхъ кристаллахъ съ 4 H_2O ; кромѣ того, онъ можетъ кристаллизоваться съ 7 H_2O въ формахъ желѣзнаго купороса, съ 5 H_2O въ формахъ мѣднаго купороса и т. д. Съ щелочными сульфатами онъ даетъ также моноклинные двойныя соли по типу $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$.

Углекислый марганецъ, $MnCO_3$, получается въ видѣ красноватаго осадка при осажденіи солей марганца углекислыми солями; на воздухѣ онъ окисляется, хотя не такъ быстро, какъ гидратъ закиси. Въ природѣ встрѣчается въ видѣ марганцоваго шпата, въ формѣ ромбоэдровъ, изоморфныхъ съ известковымъ шпатою.

Сѣрнистый марганецъ, MnS , наиболѣе растворимъ изъ всѣхъ сѣрнистыхъ тяжелыхъ металловъ, получающихся въ водномъ растворѣ. MnS разлагается уже уксусной кислотой, слѣдовательно, не можетъ осаждаться изъ солей марганца сѣроводородомъ, но только сѣрнистыми

щелочами. Если осаждение производит на холоду, то получается студенистый осадок мясокрасного цвета (единственное ферристое соединение такого цвета); из более концентрированных растворов и при нагревании в условиях, точно еще неизвестных, иногда получается безводный ферристый марганец в виде ферро-зеленого порошка. На воздухе ферристое соединение окисляется очень быстро, такт что придется промывать его ферристым аммонием, если пользоваться им для аналитического отделения марганца.

Борнокислый марганец получается осаждением марганцовых солей бурой и продается в виде буроватого порошка. Он употребляется в больших количествах для приготовления олифы, что основывается на его каталитических свойствах. Некоторые растительные масла, например, льняное масло, окисляются на воздухе в смолистые массы. У сырого масла это окисление идет лишь медленно, но если прибавить к маслу при нагревании немного борнокислого марганца (меньше 1%), то поглощение кислорода сильно ускоряется каталитически и получается скоромысляющее масло или олифа. Зати́м марганец-ион обладает свойством чрезвычайно повышать действие органических катализаторов, именно „оксидаз“, которые способствуют окислению.

Растворимые соли закиси марганца отличаются от солей закиси железа тем, что в кислом растворе на воздухе не окисляются.

Соединения окиси марганца. Окислением закисных соединений марганца получают окисные соединения трехзначного марганца. Если с соответствующим переходом у железа уже связано было весьма значительное уменьшение основных свойств, которое сказывалось в начинающемся гидролизе солей, то у марганца различие еще значительно больше. Гидролиз солей окиси марганца в водном растворе настолько силент, что они вообще нестойки и быстро разлагаются с выделением гидрата $Mn(OH)_2$.

Поэтому свойства иона Mn^{++} лишь мало известны. Цвет его, по видимому, фиолетово-красный, а темно-бурая окраска некоторых солей окиси марганца является следствием гидролиза, потому что гидрат окиси марганца темно-бурого цвета.

В природе нормальный гидрат окиси не встречается, но только его различные ангидриды. Неполный ангидрид $MnO(OH)$ называется манганитом, полный ангидрид Mn_2O_3 диморфен и носит название браунита и гаусманита.

В твердом состоянии некоторые соли окиси марганца известны, как хорошо определяемые соединения. Сульфат получается при нагревании перекиси марганца с концентрированной феррикой кислотой, пока она не растворится в темную жидкость; образующуюся уже при нагревании каплю сульфата отмывают азотной кислотой от избытка феррикой кислоты. Сульфат представляет темно-зеленый порошок, растворяющийся в воде с фиолетовой окраской, которая скоро переходит в бурую, причем осаждается гидрат окиси марганца. Хлорный марганец $MnCl_2$ точно также образуется временно при растворении

гидрата окиси марганца въ холодной концентрированной соляной кислотѣ и при разбавленіи водою разлагается, подобно сульфату.

Напротивъ, незначительно гидролизуются тѣ соли окиси марганца, которыя слабо диссоціируютъ на іоны, какъ это можно предвидѣть на основаніи теоріи гидролиза. Сюда относится прежде всего фтористый марганецъ MnF_2 , который можетъ быть приготовленъ раствореніемъ гидрата окиси марганца въ водной плавиковою кислотѣ и получается въ темно-красныхъ кристаллахъ. Эта соль образуетъ съ фтористыми щелочами двойныя соли по типу $K_2F_2 \cdot MnF_2 \cdot 2H_2O$.

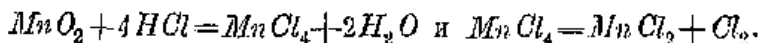
Наконецъ, слабо диссоціируетъ фосфорновислый марганецъ $MnPO_4$. Онъ растворяется въ избыткѣ фосфорной кислоты, давая красно-фіолетовую жидкость, устойчивую даже при температурѣ кипѣнія.

Перекись марганца. Четырехзначный марганецъ образуетъ гидратъ $Mn(OH)_4$, ангидридъ котораго представляетъ неоднократно упоминавшіяся перекись марганца, MnO_2 . Такъ какъ уже у трехзначнаго марганца основныя свойства почти совсѣмъ исчезли, то понятно, что четырехзначный, какъ основаніе, неспособенъ больше образовывать соли. Напротивъ, здѣсь начинаютъ намѣчаться кислотныя свойства, ясно выраженные у высшихъ степеней соединеній марганца.

Перокись марганца встрѣчается въ природѣ въ видѣ браунштейна или пиролюзита довольно обильно и наиболее важна изъ всѣхъ естественныхъ соединеній марганца. Это — сѣро-черные кристаллы, порошокъ которыхъ чернаго (а не бурого) цвѣта.

Гидратъ $Mn(OH)_4$ получается при дѣйствіи сильныхъ окислителей на соли закиси марганца въ нейтральномъ или щелочномъ растворѣ. Окислителями могутъ служить хлоръ или бромъ, а также какаъ-нибудь хлорнонатістая соль. Гидратъ темно-бурого цвѣта, аморфный, переходитъ легко въ коллоидальное состояніе. Слабымъ обезвоживаніемъ получается также промежуточный ангидридъ $MnO(OH)_2$, того же самаго цвѣта.

При дѣйствіи холодной концентрированной соляной кислоты гидратъ растворяется съ темно-буромъ цвѣтомъ; если растворъ сейчасъ же разбавить большимъ количествомъ воды, то опять выпадаетъ гидратъ окиси. Это происходитъ отъ образованія четыреххлористаго марганца, $MnCl_4$, который гидролизуетъ большимъ количествомъ воды. При нагреваніи растворъ обезцвѣчивается и выдѣляется хлоръ; въ остаткѣ получается хлористый марганецъ. Такимъ образомъ, указанный на стр. 164 реакція при приготовленіи хлора совершается въ двѣ стадіи, причемъ сначала образуется четыреххлористый марганецъ, а онъ распадается на хлоръ и хлористый марганецъ по формуламъ:



Приготовленный, какъ выше указано, гидратъ перекиси марганца при анализѣ обыкновенно показываетъ нѣсколько меньшее содержаніе кислорода. Это происходитъ отъ того, что соединеніе $MnO(OH)_2$ или H_2MnO_3 можетъ дѣйствовать какъ кислота, подобно угольной или сѣрнистой, и даетъ соли. Если перекись марганца образуется въ присутствіи основанія, то несъ марганецъ переходитъ въ указанное соеди-

неніе, а въ отсутствіи другого основанія отчасти самъ марганецъ въ двухзначномъ состояніи увлекается въ осадокъ, образуя марганцовую соль кислоты марганца по формулѣ $MnMnO_3$, т. - е. Mn_2O_3 . Если же осажденіе происходитъ въ присутствіи основанія, напримѣръ, извести, то получается кальціева соль, и весь марганецъ переходитъ въ четырехзначное состояніе.

* Этой реакціей пользуются для регенерированія маточныхъ растворовъ марганца при фабрикаціи хлора изъ соляной кислоты и браунштейна. Растворы осаждаются потребнымъ количествомъ извести для превращенія хлористаго марганца въ гидратъ закиси марганца и сверхъ того вносятъ еще одинъ соединительный мѣсъ извести. При продуваніи воздуха черезъ смѣсь быстро и легко происходитъ окисленіе и выдѣляется кальціева соль $CaMnO_3$ въ видѣ чернаго осадка (Вельдоновъ иль); опъ снова выдѣляетъ съ соляной кислотой хлоръ, но для этого требуется въ полтора раза больше соляной кислоты, чѣмъ это видно изъ уравненія $CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$.

* Въ настоящее время постепенно оставляютъ этотъ методъ, потому что электролизъ хлористыхъ щелочей доставляетъ больше хлора, чѣмъ можетъ расходовать техника.

Кромѣ приготовленія хлора, перекись марганца употребляется въ гончарномъ дѣлѣ для полученія бурыхъ и фіолетовыхъ цвѣтовъ. Обыкновенная масса отъ прибавленія браунштейна окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ; если же одновременно есть желѣзо, то получается темно-бурое окрашиваніе, что и дало названіе браунштейну, такъ какъ природный браунштейнъ большей частью содержитъ много желѣза.

Другое примѣненіе браунштейна находятъ въ стеклянномъ производствѣ. Здѣсь онъ служитъ для устраненія зеленоватой окраски, которую стекла получаютъ отъ соединеній желѣза (стр. 507). Дѣйствіе основывается, вѣроятно, на окисленіи соединеній закиси желѣза въ окисныя, желтая окраска которыхъ гораздо слабѣе. Кромѣ того, желтый цвѣтъ стеколъ отъ солей желѣза нейтрализуется фіолетовой окраской марганца въ незамѣтной нейтральной цвѣтной тонѣ.

* Стекла, обезцвѣченные марганцомъ, показываютъ замѣчательное свойство: медленно окрашиваются на свѣту въ красно-фіолетовый цвѣтъ. Эта окраска проходитъ черезъ всю толщю стекла и прекращается тамъ, гдѣ ослабляется дѣйствіе свѣта, напримѣръ, въ мѣстахъ, затѣненныхъ черными буквами на оконныхъ стеклахъ. Это явленіе доказываетъ, что въ аморфномъ веществѣ, какимъ является стекло, несмотря на его видимое твердое свойство, могутъ протекать внутри массы химическіе процессы, какъ въ жидкости, не находящейся въ состояніи равновѣсія.

* Браунштейнъ употребляется еще для приготовленія гальваническихъ элементовъ, такъ какъ проводитъ электрическій токъ и въ качествѣ катода (на анодѣ—цинкъ) даетъ довольно высокое напряженіе. Процессы въ гальваническихъ элементахъ поздѣе будутъ подробно разобраны на болѣе простомъ случаѣ; здѣсь достаточно, пожалуй, указать, что элементы вообще состоятъ изъ окислительнаго и восстановительнаго средства, раздѣленныхъ другъ отъ друга непроницаемымъ проводникомъ, обыкновенно растворомъ соли (и, если нужно, пористой

перегородкой). Въ такомъ случаѣ при соответствующемъ соединеніи получается электрическій токъ, дѣйствию котораго возстановитель окисляется на счетъ окислителя; освобождающаяся при этомъ химическая энергія доставляетъ работу, необходимую для электрическаго тока. Въ названномъ сойчасъ элементѣ изъ браунштейна и цинка браунштейнъ— окислитель, цинкъ—возстановитель. Обѣ помѣщаются въ растворѣ шпатыря, и когда цѣпь замыкается, цинкъ растворяется и браунштейнъ возстановляется въ закись марганца.

* Такую цѣпь легко приготовить, если на дно стакана положить смѣсь браунштейна и кусочковъ кокса (для проводимости), опустить туда палочку изъ твердаго, хорошо проводящаго угля, наполнить стаканъ растворомъ хлористаго аммонія и въ верхнюю часть повѣсить цинковую пластинку такъ, чтобы она не касалась браунштейна и угля (рис. 112). Если соединить уголь и цинкъ проводомъ, то черезъ него циркулируетъ электрическій токъ. Такой элементъ Локкаллене дѣйствуетъ

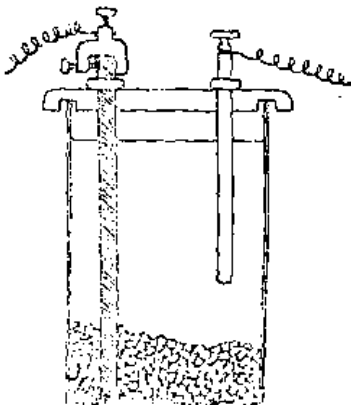


Рис. 112.

очень долго, если отъ него брать время отъ времени незначительные токи, какъ, напримѣръ, въ электрическихъ звонкахъ; для сильныхъ продолжительныхъ дѣствий онъ не годится, потому что нужны химическія реакціи совершаются недостаточно быстро, а потому при большомъ потребленіи скоро теряетъ свою электродвижущую силу. Въ спокойномъ состояніи элементъ снова приобретаетъ ее.

При накаливаніи перекись марганца терлетъ кислородъ и переходитъ въ закись-окись марганца, Mn_2O_3 , соответственно закиси-окиси желѣза. Реакціи: $3MnO_2 = Mn_2O_3 + O_2$. Это былъ прежде способъ получения чистаго кислорода, а потому реакція имѣетъ нѣкоторое историческое значеніе.

Та же самая закись-окись марганца, хотя не соебѣмъ постояннаго состава, получается при накаливаніи на воздухѣ какихъ-либо другихъ окисловъ или углекислой соли марганца, а потому этой формой пользуются для вѣзвѣшанія получающаго при аналитическихъ отдѣленіяхъ марганца. Впрочемъ, какъ сказано, составъ не шлолибъ постояненъ; въ особенности онъ зависитъ отъ температуры, потому что содержаніе кислорода нѣсколько уменьшается съ повышеніемъ температуры.

Марганцовистая и марганцовая кислоты. Между тѣмъ какъ соединенія пятизначнаго марганца неизвѣстны, марганцовистую кислоту, H_2MnO_4 , можно разсматривать, какъ неполный ангидридъ гидрата окиси шестизначнаго марганца, потому что $Mn(OH)_6 - 2H_2O = MnO_2(OH)_2 = H_2MnO_4$. Впрочемъ, такое представленіе— прежде всего чистое формальное, потому что неизвѣстны какъ самый гидратъ $Mn(OH)_6$, такъ и соединенія, которыя прямо соответствовали бы этому гидрату. Но, какъ будетъ показано, такое представленіе нѣлесообразно для расчета

окислительныхъ и восстановительныхъ процессовъ у соединеній марганца.

Собственно марганцовистая кислота неизвѣстна; ее также нельзя приготовить, какъ и сѣрноватистую, такъ какъ ея іонъ не можетъ находиться въ растворѣ вмѣстѣ съ іономъ водорода, но сейчасъ же превращается. Іонъ извѣстенъ только въ видѣ своихъ солей, устойчивыхъ въ щелочномъ растворѣ, но въ нейтральномъ или кислотномъ сразу превращающихся въ слѣдующій іонъ марганцовой кислоты. Анализъ солей и непосредственно выраженный изоморфизмъ ихъ съ сульфатами приводитъ къ указанной формулѣ H_2MnO_4 .

Марганцовистая кислота или ея соли образуются очень легко, при накаливаніи какихъ-либо соединеній марганца съ сильными основаниями или углекислыми солями. Если углекислый калий или натрій (или, удобнее, смѣсь обожжѣ) нагрѣть до плавленія и внести слѣды марганца въ какой-нибудь формѣ, то послѣдній растворяется, поглощая изъ воздуха кислородъ, и окрашивается сплавъ въ красивый изумрудно-зеленый цвѣтъ. При охлажденіи сплавъ становится почти чернымъ, если марганца нѣсколько больше, или зеленовато-синимъ, когда его немного. Реакція настолько чувствительна, что ею можно пользоваться для доказательства присутствія марганца; въ сыромъ поташѣ очень часто находятъ мѣста сине-зеленого цвѣта отъ случайныхъ слѣдовъ марганца, который при прокалываніи поташа переходитъ въ марганцовистую соль.

* Для приготовления марганцовокислой соли накачиваютъ на воздухъ смѣсь браунштейна и гидрата окиси калия, причемъ поглощается кислородъ и образуется черная масса марганцовистой соли; при раствореніи въ водѣ уже небольшія количества окрашиваютъ растворъ въ непрозрачный изумрудно-зеленый цвѣтъ.

* Изоморфизмъ съ сульфатомъ калия доказывается тѣмъ, что если къ зеленому раствору прибавить сульфатъ калия, то при кристаллизациі получаются кристаллы сульфата калия со всеми отбѣнками ярко- и темно-зеленаго цвѣта.

Растворъ сырой соли не измѣняется при большомъ содержаніи калия, но отъ прибавленія какой-нибудь кислоты принимаетъ красивый красный цвѣтъ, и тогда содержитъ другое соединеніе—самозначнаго марганца; одинаковое измѣненіе цвѣта происходитъ при стояніи на воздухѣ разведеннаго раствора; это измѣненіе производитъ углекислота воздуха. При этомъ переходѣ окраски изъ зеленой въ красную наблюдается цѣлый рядъ промежуточныхъ фіолетовыхъ и синихъ цвѣтовъ и этой смѣши цвѣтовъ вещество обязано названіемъ „минеральнаго хамелеона“.

Отъ прибавленія къ покраснѣвшей жидкости большого избытка обыкновенной калийной щелочи она снова довольно скоро принимаетъ зеленый цвѣтъ.

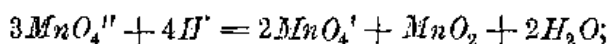
Изъ красной жидкости при выпариваніи кристаллизуется соль въ почти черныхъ кристаллахъ съ металлическимъ блескомъ, составъ которыхъ выражается формулой $KMnO_4$. Оказывается, здѣсь тѣ же самыя іоны, что и въ марганцовокислотомъ калии, только въ иномъ отношеніи, поэтому на одинъ іонъ MnO_4 приходится одинъ калий-іонъ, тогда какъ раньше—два іона калия. Но этимъ опредѣляется также существен-

ная разница между объемами солями, подобно желѣзосинеродистому и желѣзистосинеродистому калию. Въ зеленой соли іоны— $2K'$ и MnO_4'' ; въ красной, марганцовокисломъ калии— K' и MnO_4' . Такимъ образомъ, если первый іонъ походить на двузначный іонъ сѣрной кислоты, второй по составу можно сравнить скорѣе съ однозначнымъ іономъ хлорной кислоты, ClO_4' . Дѣйствительно, эти два іона изоморфны, и при совместной кристаллизациі хлорнокислаго калия съ $KMnO_4$ получаются смѣшанные кристаллы ярко-краснаго и до темнаго-краснаго цвѣта, что особенно легко и ясно можно наблюдать подъ микроскопомъ.

Марганцовую кислоту, $HMnO_4$, можно разсматривать, какъ неполный ангидридъ *сезмизначнаго* марганца: $Mn(OH)_3 - 3H_2O = HMnO_4$. Въ приложеніи къ сказанному на стр. 334 марганцовую кислоту слѣдуетъ разсматривать, какъ высшую степень окисленія марганца, чѣмъ марганцовистая кислота, и она должна получаться изъ марганцовистой кислоты путемъ окисленія. Въ самомъ дѣлѣ, переходъ совершается очень гладко при пропусканіи хлора въ растворъ марганцовистаго калия: $2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$; уравненіе іоновъ: $2MnO_4'' + Cl_2 = 2MnO_4' + 2Cl'$; слѣдовательно, вопросъ сводится къ переходу отрицательнаго заряда отъ MnO_4'' на хлоръ.

При переходѣ марганцовистыхъ солей въ марганцовыя въ кислотномъ растворѣ часть іона MnO_4'' служитъ окислителемъ, причемъ марганцовистая кислота возстановляется въ перекись марганца.

Можно, напримѣръ, написать реакцію: $3K_2MnO_4 + 4HNO_3 = 2KMnO_4 + 4KNO_3 + MnO_2 + 2H_2O$; она представляется въ болѣе поучительной формѣ, если писать только соотвѣтствующіе іоны:



такимъ образомъ, при этой реакціи потребляется водородъ-іонъ и этимъ объясняется, почему она происходитъ въ кислотномъ растворѣ.

Обратный переходъ названныхъ іоновъ MnO_4' въ MnO_4'' въ щелочномъ растворѣ можно свести на обратное потребленіе гидроксил-іона, которое, понятно, легче совершается въ растворѣ, болѣе богатомъ гидроксилнымъ іономъ. Необходимое одновременно возстановляющее дѣйствіе исходитъ, вѣроятно, отъ органическихъ веществъ, которыя обыкновенно растворены въ водномъ кали. Можетъ ли іонъ MnO_4' превращаться съ перекисью марганца, потребляя гидроксиль, въ іонъ MnO_4'' по уравненію $2MnO_4' + MnO_2 + 4OH' = 3MnO_4'' + 2H_2O$,—это недостаточно изслѣдовано.

Марганцовая кислота, въ противоположность марганцовистой, очень постоянна въ кислотныхъ растворахъ. Водный растворъ марганцовой кислоты можно получить разложеніемъ бариевой соли сѣрной кислотой въ слабомъ растворѣ; тогда получается красный растворъ, по виду совершенно сходный съ какою-нибудь солью марганцовой кислоты, и проводящій электричество, какъ эквивалентный растворъ соляной кислоты. Слѣдовательно, марганцовая кислота—сильная кислота, такъ какъ водные растворы значительно диссоціируютъ уже при умѣренномъ разжиженіи.

Изъ солей марганцовой кислоты наиболѣе важна раньше упомянутая калийная соль, такъ какъ она не только легко растворима,

но и хорошо кристаллизуется, т.-е. легко можетъ получаться въ чистомъ видѣ. Въ послѣднее время она готовится фабричнымъ способомъ въ большомъ количествѣ электролитическимъ окисленіемъ.

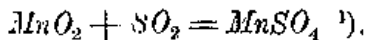
Чистая марганцовая кислота, $HMnO_4$, неизвѣстна; извѣстна только ея ангидридъ Mn_2O_7 , который получается при осторожномъ смѣшиваніи чистаго и сухаго марганцовокислаго казля съ крѣпкой сѣрной кислотой, въ видѣ темно-зеленой маслянистой жидкости, отдѣляющейся въ капляхъ отъ смѣси, и очень летучей. Она превращается уже при обыкновенной температурѣ въ красно-фіолетовый, легко разлагающійся паръ, который уже отъ незначительныхъ причинъ разлагается со вырвомъ на кислородъ и перекись марганца, причемъ послѣдняя разлетается въ видѣ бурныхъ паутинообразныхъ хлопьевъ.

Соли марганцовой кислоты представляютъ энергичныя окислительныя средства и, какъ таковыя, находятъ примѣненіе. Довольно много ихъ потребляется въ химической промышленности именно для окисленія органическихъ веществъ. На этомъ же дѣйствіи основывается примѣненіе ихъ для дезинфекцій, промыванія ранъ и т. д.

Ионъ марганцовой кислоты при окисленіи дѣйствуетъ различно, смотря по тому, въ какомъ растворѣ оно совершается, въ кислотномъ или щелочномъ. Въ первомъ случаѣ получается соль закиси марганца, въ другомъ—перекись марганца. Тѣмъ какъ послѣдняя представляетъ болѣе высокую степень окисленія, чѣмъ Mn^{II} , то въ первомъ случаѣ окислительное дѣйствіе используется дальше, чѣмъ во второмъ.

Окисляющее дѣйствіе такъ энергично, что почти всѣ органическія вещества измѣняются отъ марганцовокислыхъ солей. Получающимся при этомъ водная перекись отлагается на веществахъ и окрашиваетъ ихъ въ темно-бурый цвѣтъ. Въслѣдствіе происходящаго при этомъ разложенія, не слѣдуетъ фильтровать растворы черезъ бумагу или сохранять въ соприкосновеніи съ каучукомъ, пробками и т. п.

* Бурое окрашиваніе легко устранить сѣрной кислотой; при этомъ образуется растворимый сульфатъ марганца,



Та же самая реакція происходитъ въ отсутствіи воды; поэтому ея пользуются для удаленія двуокиси сѣры изъ смѣсией газомъ.

Растворы всѣхъ солей марганцовой кислоты легко узнать по ихъ красивому красно-фіолетовому цвѣту. При изслѣдованіи проходящаго свѣта съ помощью призмы оказывается пять довольно рѣзкихъ полосъ поглощенія между желтымъ и зеленымъ цвѣтомъ. Эти полосы имѣютъ въ точности одно и то же положеніе и свойство у эквивалентныхъ растворовъ всѣхъ солей марганцовой кислоты; совершенно одинаково ихъ обнаруживаетъ и свободная марганцовая кислота. Это доказываетъ, что здѣсь дѣло идетъ объ опредѣленномъ свойствѣ іона MnO_4^+ , который не зависитъ отъ другого, одновременно присутствующаго, іона въ рас-

1) Отчасти образуется также дитионовая соль: $MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_4$ (ср. стр. 292), послѣдняя, главнымъ образомъ, изъ кристаллической перекиси и при низкой температурѣ.

творѣ. Такъ какъ эти полосы могутъ быть очень точно намѣренны, то въ этомъ случаѣ удастся доказать тождество во всей строгости.

Марганцовокислый калий примѣняется въ аналитической химіи. Такъ какъ его растворы окрашены настолько сильно, что позволяютъ замѣтить уже весьма незначительныя количества, то объемный методъ опредѣленія возстановляющихъ веществъ основывается на томъ, что ихъ окисляютъ марганцовокислымъ калиемъ, причемъ красное окрашивание исчезаетъ до тѣхъ поръ, пока еще имѣется возстановляющее вещество. Но какъ только оно израсходовано, то уже весьма незначительный избытокъ марганцовокислого калия можно узнать по остающемуся красному окрашиванію.

Чаще всего этотъ методъ примѣняется для опредѣленія желѣза, потому что въ кислотѣ растворѣ оно моментально превращается подъ вліяніемъ марганцовокислого калия изъ іона Fe^{II} въ іонъ Fe^{III} . Такъ какъ марганецъ при переходѣ изъ марганцовой кислоты въ іонъ Mn^{II} падаетъ съ семизначной ступени на двузначную, то получается въ распоряженіи пять единицъ окисленія. На счетъ ихъ можетъ окислиться пять соединительныхъ вѣсовъ закиснаго іона желѣза въ окисный, потому что на каждый требуется по одной единицѣ. Такимъ образомъ, въ обычномъ изображеніи, если представить жидкость подкисленной сѣрпой кислотой, получается уравненіе: $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$. Если выбросить несущественные іоны, то гораздо проще имѣемъ: $5Fe^{II} + MnO_4' + 8H^+ = 5Fe^{III} + Mn^{II} + 4H_2O$.

Опредѣленіе производится съ помощью бюретки съ стекляннымъ краномъ, въ которую налить растворъ марганцовокислого калия; растворъ приливаютъ къ соли закиси желѣза. Такъ какъ методъ основывается на окисленіи Fe^{II} въ Fe^{III} , то все измѣряемое желѣзо должно быть въ видѣ закиснаго іона. Для этого кислотую жидкость обрабатываютъ металлическимъ цинкомъ; благодаря этому, весь іонъ Fe^{III} переводится въ іонъ Fe^{II} , причемъ растворяется соответствующее количество цинка: $2Fe^{III} + Zn = 2Fe^{II} + Zn^{II}$. Затѣмъ приливаютъ марганцовокислого калия, пока послѣдняя капля не дастъ розоваго окрашиванія. Въ жидкости должна поддерживаться довольно сильная кислая реакція, потому что при реакціи много потребляется водороднаго іона. Однако, нельзя употреблять соляную кислоту, потому что она окисляется отчасти до хлора, отчего расходуется больше, чѣмъ нужно, марганцовокислого калия.

* Это окисленіе соляной кислоты хамелеономъ только въ присутствіи желѣза происходитъ такъ сильно, что влечетъ за собой аналитическую ошибку. Если же имѣть желѣза, то разведенные растворы обоихъ веществъ можно вмѣстѣ даже нагрѣвать, безъ замѣтнаго дѣйствія. Слѣдовательно, здѣсь есть каталитическое вліяніе. Отъ присутствія закиснаго іона марганца окисленіе соляной кислоты хамелеономъ опять таки сильно задерживается; поэтому, если по какимъ-либо причинамъ приходится титровать желѣзо въ солянокисломъ растворѣ, то предварительно нужно прибавить значительное количество сѣрнокислого марганца.

Кромѣ желѣза, титруютъ хамелеономъ, главнымъ образомъ, еще павелевую и азотистую кислоты. Первая переходитъ при этомъ въ углекислоту по уравненію $5C_2O_4^{II} + 2MnO_4' + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{II} + 8H_2O$;

здесь C_2O_4'' — ионъ щавелевой кислоты. Если уравнение отнестн къ недиссоциированной кислотѣ, то нужно только прибавить соответствующіе $10H : 5C_2O_4H_2 + 2MnO_4' + 6H' = 10CO_2 + Mn'' + 8H_2O$. По сущности этотъ другой способъ писанія, понятно, не даетъ никакой разницы.

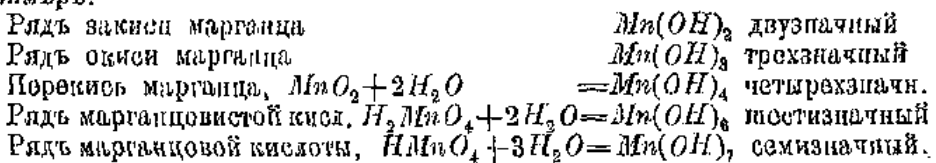
Используются этимъ методомъ не столько для опредѣленія щавелевой кислоты (се гораздо удобнѣе опредѣлять баритовой водой), сколько для солей щавелевой кислоты, напримеръ, кальція. Вслѣдствіе большой чувствительности реакціи, можно опредѣлить титрованіемъ гораздо меньшія количества щавелевокислаго кальція, чѣмъ путемъ завѣшиванія, а потому методъ принимается для возможно точныхъ опредѣленій очень малыхъ количествъ.

Обыкновенное опредѣленіе азотистой кислоты также производить въ кислотъ растворѣ, по уравненію: $2MnO_4' + 5NO_2' + 6H' = 2Mn'' + 5NO_3' + 3H_2O$. Процессъ протекаетъ не моментально, и, понятно, замедляется по мѣрѣ того, какъ во время опредѣленія уменьшается концентрація азотистой кислоты.

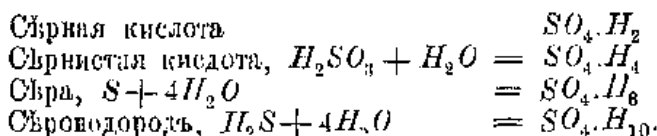
Наконецъ, слѣдуетъ упомянуть примѣненіе хамелеона для опредѣленія самого марганца въ видѣ іона Mn'' ; если іоны MnO_4' и Mn'' встрѣчаются въ слабо щелочномъ растворѣ, то они превращаются оба въ перекись марганца, которая выдѣляется въ видѣ бурнаго осадка. Если осажденіе производить при кипяченіи, то осадокъ падаетъ достаточно быстро на дно, такъ что жидкость сейчасъ же осѣдняется и позволяетъ видѣть, окрашивается ли она въ розовой цвѣтъ отъ избытка марганцовокислаго калия. Уравненіе реакціи получается, если принять во вниманіе, что весь марганецъ переходитъ въ четырехзначную форму. Каждый моль Mn'' долженъ поэтому поглощать двѣ единицы, тогда какъ семизначный марганецъ іона MnO_4' можетъ отдать ихъ три. Слѣдовательно, два моля марганцовокислаго калия реагируютъ съ тремя молями соли марганца Mn'' т. е. $3Mn'' + 2MnO_4' + 4OH' = 5MnO_2 + 2H_2O$.

При реакціи потребляется гидроксильный іонъ, поэтому жидкости становится бы кислотъ, если исходить изъ нейтральнаго раствора; но въ сильно кислотъ растворѣ реакція не происходитъ. Затѣмъ чистая перекись марганца получается только въ присутствіи основанія, которое можетъ давать съ нею соединеніе (стр. 563). Все эти условія выполняются, если осажденіе производить въ присутствіи избытка окиси цинка.

Окислительныя и восстановительныя средства. Все окислительныя средства можно формально (въ присутствіи воды) разсматривать, какъ гидроксильныя соединенія, все восстановительныя, какъ подородныя соединенія соответствующихъ элементовъ. Формулы для этихъ веществъ выбираютъ такъ, чтобы онѣ получались черезъ присоединеніе элементовъ воды къ соответствующимъ веществамъ. Для марганца, напримеръ:

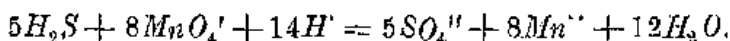


Какъ примѣръ ряда возстановленія, выбираемъ соединенія сѣрни. Сѣрная кислота, какъ водородное соединеніе SO_4 , пусть будетъ исходнымъ пунктомъ, тогда имѣемъ слѣдующія формулы:

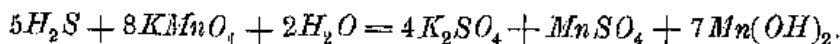


Слѣдовательно, для окисленія, напримѣръ, сѣроводорода въ сѣрную кислоту нужно затратить $10 - 2 = 8$ единицъ окисленія. Если это окисленіе произвести въ кислотѣ растворѣ марганцовокислымъ калиемъ, причѣмъ получается іонъ Mn^{++} , то отъ каждаго моля марганцовокислаго калия получается въ распоряженіи $7 - 2 = 5$ единицъ окисленія, и такъ какъ 8 и 5 не имѣютъ общаго дѣлителя, то на $5H_2S$ требуется $8KMnO_4$.

Чтобы выполнить уравненіе, нужно еще принять въ расчетъ, что образующіеся катионы, именно 8 молей калия-іона и $8Mn^{++}$, вмѣстѣ требуютъ 24 эквивалента аніона, изъ которыхъ $5S$ даютъ только 10, въ видѣ SO_4^{--} . Слѣдовательно, нужно добавить еще 14 эквивалентовъ какой-либо кислоты, напримѣръ, $7H_2SO_4$. Итакъ, уравненіе слѣдующее: $5H_2S + 8KMnO_4 + 7H_2SO_4 = 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$ или, выбирая неизмѣняющіеся іоны,



Важный пунктъ составляетъ вопросъ объ измѣненіи во время процесса состоянія кислотности или основности реагирующей массы, потому что вообще такое измѣненіе наступаетъ во время окисленій, и является вопросъ, какъ это вычислить. Практически отвѣтъ уже заключается въ приведенныхъ примѣрахъ; впрочемъ, пожалуй, полезно изложить методъ обстоятельно. Онъ состоитъ въ томъ, что, кромѣ реагирующихъ веществъ, на помощь берутся еще только два элемента воды, причѣмъ смотрять, остается ли послѣ выполненія равенства, получившагося отъ вычисленія величинъ окисленія, въ правой части уравненія избытокъ кислоты или гидрата окиси. Разбирая окисленіе сѣроводорода марганцовокислымъ калиемъ съ этой точки зрѣнія, получаемъ уравненіе



Слѣдовательно, вмѣстѣ съ нейтральными солями образуется $7Mn(OH)_2$ т. е. остается 14 эквивалентовъ гидроксила ненасыщенныхъ, а потому нужно прибавить столько же эквивалентовъ какой-либо кислоты, чтобы опять возстановить кислое или основное состояніе, какое было до реакціи.

Еще нѣсколько проще вычислить слѣдующимъ образомъ. Изъ практически нейтральнаго сѣроводорода получается двухосновная сѣрная кислота; такъ какъ $5H_2S$ окисляются, то это производитъ увеличеніе кислоты на 10 эквивалентовъ; съ другой стороны, изъ нейтральнаго марганцовокислаго калия получается три эквивалента основанія, именно одинъ однозначнаго калия и одинъ двузначнаго марганца. $8KMnO_4$ повышаютъ основность реагирующей массы на $3 \times 8 = 24$ эк-

ивалента. Если отсюда вычесть 10 эквивалентов кислоты, то получается основной остатокъ въ 14 эквивалентовъ, который требуетъ соответствующее количество кислоты для сохранения неизмѣннаго состоянія.

Такимъ образомъ, при процессахъ окисленія и возстановленія большей частью одновременно бываетъ измѣненіе нейтральности или вообще состоянія кислотности или основности. Если въ процессѣ тратится водородъ-іонъ, то по закону дѣйствія массы онъ происходитъ тѣмъ легче, чѣмъ больше имѣется водорода-іона, т. е. чѣмъ кислѣе растворъ. То же самое бываетъ, когда хотя водородъ-іонъ не тратится, но зато образуется гидроксилъ-іонъ. Такъ какъ послѣдній съ водородомъ-іономъ даетъ недиссоциированную воду, то оба процесса въ присутствіи воды являются одинаковыми. Если, обратно, въ процессѣ образуется водородъ-іонъ, то онъ лучше совершается въ присутствіи гидроксила-іона и задерживается въ присутствіи водорода-іона или практически становится невозможнымъ. Въ обоихъ случаяхъ фактически наступаютъ химическія равновѣсія; но эти равновѣсія иногда такъ сильно преобладаютъ на одной сторонѣ уравненія реакціи, что невозможно обнаружить вещества, стояща на другой сторонѣ.

Такой примѣръ представляетъ указанное на стр. 566 взаимное превращеніе іоновъ MnO_4'' въ MnO_4' и обратно. Такъ какъ при прямомъ превращеніи тратится водородъ-іонъ, по уравненію $3MnO_4'' + 4H^+ = 2MnO_4' + MnO_2 + 2H_2O$, то присутствіе водорода-іона способствуетъ реакціи и растворъ содержитъ марганцовую кислоту; если же устранить водородъ-іонъ большимъ избыткомъ гидроксила-іона, то іонъ марганцовой кислоты оказывается устойчивымъ. Другой примѣръ — отношеніе іода въ присутствіи и отсутствіи гидроксила-іона. Свободный іодъ реагируетъ съ гидроксильнымъ-іономъ по уравненію $3J_2 + 6OH^- = 5J^- + JO_3^- + 3H_2O$. При этомъ исчезаетъ много гидроксила-іона, а потому въ присутствіи его эта реакція должна совершаться легче; въ самомъ дѣлѣ она совершается въ щелочномъ растворѣ, на примѣръ, въ 1%-омъ натрѣ. Если, обратно, прибавить водорода-іона, то процессъ обращается и освобождается элементарный іодъ: $5J^- + JO_3^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O$.

Комплексныя соединенія марганца. Марганецъ можетъ давать съ цианомъ соединенія, совершенно сходныя съ тѣми, которыя мы болѣе подробно изучили при желѣзѣ. Здѣсь также имѣется два ряда соединеній, которыя можно производить отъ марганцовистосинеродистой кислоты, $H_4Mn(CN)_6$, и марганцовосинеродистой, $H_2Mn(CN)_6$, и оба получаются аналогично соответствующимъ соединеніямъ желѣза. Только здѣсь соединенія менѣе устойчивы, въ особенности соединенія $H_2Mn(CN)_6$ напоминаютъ, по своей непрочности соли трехзначнаго марганца.

Марганцовистосинеродистый калий $K_4Mn(CN)_6 + 3H_2O$ изоморфенъ съ желѣзистосинеродистымъ калиемъ и кристаллизуется въ темно-синихъ кристаллахъ, которые между тѣмъ даютъ почти безцвѣтный растворъ. Марганцовосинеродистый калий $K_3Mn(CN)_6$ — краснаго цвѣта и изоморфенъ съ желѣзосинеродистымъ калиемъ. Его водный растворъ разлагается при кипяченіи, причемъ марганецъ выдѣляется въ видѣ гидрата окиси марганца.

ГЛАВА ДВАДЦАТЬ ДЕВЯТАЯ.

Хромъ.

Общія свѣдѣнія. Хромъ по многимъ своимъ химическимъ свойствамъ очень близко стоитъ въ металламъ группы желѣза, въ особенности къ желѣзу и марганцу. Съ другой стороны, онъ находится въ связи съ элементами молибденомъ, вольфрамомъ и другими, которые должны быть отнесены къ послѣдней группѣ металловъ, такъ что хромъ съ такимъ же успѣхомъ можно было бы причислить къ названнымъ элементамъ. Поэтому до нѣкоторой степени произвольно, гдѣ его помѣстить; но дидактическими основаніямъ мы относимъ его здѣсь къ группѣ желѣза.

Но разнообразію рядовъ соединений хромъ приближается къ марганцу; но если у марганца кислоты, соответствующія высшимъ степенямъ окисленія, еще до нѣкоторой степени были неустойчивы, у хрома онѣ сдѣлались важнѣйшими и самыми извѣстными соединениями. Хромъ образуетъ слѣдующіе ряды соединений:

Соли двузначнаго іона-хрома Cr^{++}

Соли трехзначнаго іона-хрома Cr^{+++} и производимыя отъ него комплексныя соединения.

Хромовый ангидридъ Cr_2O_3 и его кислоты.

Перекись хрома не вполне точно извѣстнаго состава.

Соединительный индекс хрома— $Cr = 52,1$.

Металлическій хромъ долгое время былъ извѣстенъ въ формѣ нечистаго углеродистаго продукта, потому что не удавалось сплавить чистый хромъ, вследствие его очень высокой точки плавленія. Въ настоящее время очень чистый хромъ добывается въ большихъ количествахъ возстановленіемъ окиси хрома алюминіемъ по общему способу, предложенному Гольдшмитомъ; хромъ примѣняется въ желѣзной промышленности для прибавленія къ стали (хромовая сталь).

* Способъ Гольдшмита состоитъ въ слѣдующемъ: смѣшиваютъ, тщательно высушить, окись хрома и алюминій въ порошокъ, и реакцію производить съ малымъ количествомъ смѣси; для этого требуется высокая температура, которую получаютъ такимъ образомъ, что берутъ смѣсь перекиси барія и порошка алюминія, дѣлаютъ изъ нея пиллолю и вставляютъ въ нее ленту магнія. Когда загорится магній, что производител спичкой, то палинается горѣніе алюминія на счетъ кислорода перекиси барія; здѣсь масса накаливается добѣла и возбуждаетъ реакцію въ прилегающихъ частяхъ смѣси хрома. По мѣрѣ того, какъ идетъ превращеніе, прибавляютъ новыя порціи смѣси; при этомъ скоро температура поднимается такъ высоко, что хромъ палинается плавиться.

* Способъ имѣетъ то преимущество, что не требуется специально устроенной печи, но можетъ производиться въ обыкновенномъ тиглѣ, лучше всего изъ магнезій; наружныя стѣнки тигля накаливаются лишь медленно. Велѣдствіе очень высокой точки плавленія хрома, полученіе

сплавленного металла удается только при болѣе значительныхъ количествахъ, но въ такомъ случаѣ—очень легко.

* Подобный способъ служить для добычянн другихъ металловъ, а также для воспроизведенн очень высокихъ температуръ. Въ послѣднемъ случаѣ употребляютъ дешевые окислы, обыкновенно окись железа; съ помощью такихъ смѣсей можно въ любомъ мѣстѣ производить плавленн, сварку металловъ и т. п., такъ что способъ имѣетъ большое техническое значенн.

Хромъ—блестящнй, бѣлый, очень твердый металлъ, точка плавленн котораго лежитъ около 3000°. Его плотность—6,8; на воздухѣ не окисляется; даже при накаливанн лншь медленно покрывается тонкимъ налетомъ окиси, который показываетъ цвѣта тонкихъ пластинокъ. Разведенными кислотами, соляной и серной, онъ растворяется съ выдѣленнмъ водорода; азотная кислота не дѣйствуетъ, потому что подь влнннмъ ея хромъ становится „пассивнымъ“.

* Пассивное состоянн, т.-е. устойчивость къ кислотамъ, хромъ прнобрѣтаетъ уже при простомъ лежанн на воздухѣ; такой металлъ при обыкновенной температурѣ не подвергается дѣйствню кислотъ. То же самое дѣйствне оказываетъ обработка металла сильными окислителями. Если пассивный металлъ оставить лежать надолго въ кислотѣ, или же нагрѣть ее, то растворенн начинается внезапно съ выдѣленнмъ водорода. Если металлъ употребить въ качествѣ анода (стр. 139), въ разведенной кислотѣ, то при слабыхъ токахъ онъ переходитъ въ низшее соединенн, именно въ соль хрома, а при усиленн тока онъ сразу начинаетъ растворяться въ видѣ вышей стадн соединенн, какова хромовая кислота. Точно такъ же и пассивный металлъ становится активнымъ, т.-е. растворимымъ въ кислотахъ, если онъ подь кислотой проходить въ соприкосновенн съ кусочкомъ цинка или какого-нибудь подобнаго металла.

До сихъ поръ не найдено удовлетворительнаго въ всѣхъ отношеннхъ объясненн этого замѣчательнаго явленн.

Соединенн закиси. Хромъ-ионъ Cr^{++} — зеленого цвѣта, имѣетъ большую тенденцню переходить въ трехзначный ионъ. Это—очень сильный восстановитель, который можетъ разлагать, съ выдѣленнмъ водорода, даже воду. Поэтому очень трудно приготовить чистыя соли закиси и въ растворѣ онѣ могутъ сохраняться не долго, переходя въ соли окиси. Онѣ получаютъ легче всего раствореннмъ металлическаго хрома въ разведенныхъ кислотахъ, а также восстановленнмъ цинкомъ солей окиси хрома. Изъ растворовъ основанн осаждаютъ гидратъ закиси хрома, $Cr(OH)_2$; желтый осадокъ во влажномъ состоянн превращается, выдѣляя водородъ, въ окись хрома, а на воздухѣ окисляется почти моментально.

Изъ растворовъ солей закиси избытокъ уксуснокислаго натра осаждаютъ трудно растворимый уксуснокислый хромъ, кристаллическую соль темно-краснаго цвѣта, которую удастся промыть и высушить только безъ доступа воздуха; это почти единственное нѣсколько устойчивое соединенн закиси. Воднымъ растворомъ съ соляной кислотой пользуются для поглощенн свободнаго кислорода.

Намывная хлористый хромъ (см. выше) въ токъ водорода, получаютъ бѣлую, трудно летучую соль закиси, $CrCl_2$, которая растворяется въ водѣ съ синимъ цвѣтомъ.

Соединенія окиси. Ионъ окиси хрома — фиолетоваго цвѣта и по своимъ свойствамъ ближе всего стоитъ къ алюминію-іону и желѣзу-іону окисной формы, съ которыми онъ изоморфенъ. Вместе съ тѣмъ онъ обладаетъ сильной способностью давать разнообразныя комплексныя соединенія, отчасти фиолетоваго, отчасти зеленаго цвѣта.

Гидратъ окиси хрома осаждается амміакомъ изъ растворовъ окисныхъ солей, причемъ немного соли переходитъ въ комплексныя амміачныя соединенія. Гидратъ, осажденный щелочами, растворяется въ избыткѣ реактива, давая красивую зеленую жидкость, въ которой содержится соль аниона $Cr(OH)_2O'$. Однако, растворъ очень непроченъ; при нагреваніи быстро, при комнатной температурѣ медленно выделяется болѣе обидный водой гидратъ зеленаго цвѣта, менѣе растворимый, чѣмъ свежее осажденный. Такія явленія были разъяснены у бериллія и алюминія.

Частичнымъ обезвоживаніемъ изъ гидрата окиси получаютъ различныя неполныя ангидриды, изъ которыхъ одинъ $Cr_2O(OH)_4$, благодаря красивому зеленому цвѣту, употребляется, какъ краска. При прокалываніи образуется окись хрома, Cr_2O_3 , получаемая и въ кристаллическомъ видѣ разложеніемъ летучихъ соединеній хрома. Тогда она является въ формѣ корунда (стр. 526) и образуетъ изумрудно-зеленыя, блестящіе ромбодры.

Съ окислами двузначныхъ металловъ окись хрома даетъ соединенія типа шпивели, которыя изоморфны съ ней и являются въ правильныхъ кристаллахъ. Изъ нихъ самое важное — *хромовый желѣзнякъ*, соединеніе окиси хрома и закиси желѣза, $FeCr_2O_4$, кристаллизующееся въ черныхъ октаэдрахъ и найденное чаще другихъ соединеній хрома. Поэтому хромовый желѣзнякъ служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія другихъ соединеній хрома.

Изъ солей окиси прежде всего можно назвать *хлористую соль*, въ безводномъ состояніи получающуюся прокалываніемъ окиси хрома и угли въ токъ хлора. Она возгоняется въ видѣ красиваго красно-фиолетоваго вещества, состоящаго изъ мелкихъ блестящихъ чешуекъ, видимо, нерастворимыхъ въ водѣ. Впрочемъ, при очень долгомъ соприкосновеніи онъ отчасти переходитъ въ растворъ. Раствореніе происходитъ очень быстро, съ замѣтнымъ разогреваніемъ отъ прибавленія немного хлористаго хрома ($CrCl_2$). Однакого дѣйствуютъ другіе сильные восстановители. Удовлетворительной теоріи этого ускоренія пока не дано.

Изъ воднаго раствора получается зеленаго цвѣта соль съ $6H_2O$, которая не можетъ прямо превращаться въ безводную соль, потому что при нагреваніи терлетъ соляную кислоту, какъ въ хлористыя соли слабыхъ оснований. Зеленый растворъ (отчасти гидролизуется) нельзя разсматривать, какъ нормальный хлорный хромъ съ іонами Cr^{+++} и $3Cl^-$, потому что при прибавленіи азотнокислаго серебра осаждается только $\frac{2}{3}$ всего хлора. Поэтому послѣдняя треть не находится въ видѣ іона; кромѣ того, растворъ содержитъ свободную кислоту. Слѣдовательно,

мы имѣемъ хлористое соединеніе комплекснаго одновалентнаго катиона, содержащаго хромъ и хлоръ, можно думать, $CrCl(OH)$. При продолжительномъ стоянціи въ слабемъ растворѣ зеленый цвѣтъ переходитъ въ фіолетовый и вмѣстѣ съ тѣмъ весь хлоръ можетъ быть осажденъ серебромъ; это отвѣчаетъ образованію нормальнаго соединенія хлора, что связано съ появленіемъ фіолетоваго цвѣта іона окиси хрома. Концентрированіемъ и нагрѣваніемъ раствора образуется снова зеленый іонъ. Ни та, ни другая реакція не идетъ сполна, и каждой температурѣ и концентрации соответствуетъ определенное равновѣсіе между обими формами. Растворъ, содержащій почти только нормальную соль, получается при раствореніи сѣвшеосажденнаго гидрата окиси въ соляной кислотѣ.

Оби хлористыя соединенія можно приготовить въ твердомъ видѣ: нормальное кристаллизацией раствора, насыщеннаго хлористымъ водородомъ на холоду, другое — при нагрѣваніи. Оби соли содержатъ $6H_2O$; нормальная сѣро-синяя, другая — зеленая цвѣта.

Сѣрнистый хромъ, $Cr_2(SO_4)_3$, показываетъ подобныя же, хотя мало изслѣдованныя, различія. Изъ воднаго раствора получается соль съ $9H_2O$; растворы ея имѣютъ фіолетовый цвѣтъ нормальнаго хроміона Cr^{+++} . Если твердая соль теряетъ при нагрѣваніи $3H_2O$, то она становится зеленой, и сѣвшеприготовленный растворъ ее очень слабо проводитъ токъ, следовательно, почти не содержитъ іоновъ. Проводимость его быстро возрастаетъ; однако, хлористый барій не даетъ съ нимъ осадка, збдвять, въ немъ нѣтъ іона SO_4^{--} , но образуются различныя комплексныя хромо-сѣрныя кислоты.

При нагрѣваніи сѣрнистаго хрома съ сѣрной кислотой въ разныхъ отношеніяхъ получаютъ вещества, не дающія въ водныхъ растворахъ реакціи съ Ba^{++} , т. е. не содержащія іона SO_4^{--} . Точно такъ же у нихъ нѣтъ и реакціи іона окиси хрома. Они содержатъ комплексныя хромо-сѣрныя кислоты. Содержание водорода-іона соответствуетъ водороду-іону прибавленной сѣрной кислоты. Такимъ образомъ, можно связать около $3H_2SO_4$ съ $Cr_2(SO_4)_3$. Растворы неустойчивы, скоро распадаются на свои компоненты, и тогда можно обнаружить присутствіе Cr^{+++} и SO_4^{--} .

Съ сѣрнистымъ калиемъ и аммоніемъ $Cr_2(SO_4)_3$ образуетъ квасцы, именно *хромовые квасцы*, которые кристаллизуются въ очень крупныхъ октаэдрахъ темно-фіолетоваго цвѣта. Если подвѣсить кристаллъ хромовыхъ квасцовъ въ насыщенный растворъ алюмініевыхъ квасцовъ и оставить кристаллизоваться, то получается темный октаэдръ, правильно заключенный въ безцвѣтный октаэдръ. Такіе слоистыя кристаллы иногда служатъ признакомъ изоморфизма веществъ.

Хромовые квасцы готовятъ обыкновенно изъ двухромовистаго калия-они примѣняются въ красильномъ дѣлѣ. Съ живогнымъ клеємъ окисъ хрома, гидролитически отщепляющаяся, образуетъ нерастворимое въ горячей водѣ соединеніе; она дѣйствуетъ на клей „дубящимъ образомъ“. Это свойство часто находитъ примѣненіе.

Сѣрнистыя соединенія хрома нельзя готовить мокрымъ путемъ. Сѣрководородъ не дѣйствуетъ на соли хрома, а сѣрнистый аммоній, осаж-

дасть гидратъ окиси хрома съ выдѣленіемъ сѣроводорода. Значитъ, гидролитическое расщепленіе сѣрнистаго хрома столь значительно, что соединеніе не можетъ существовать, но распадается на вещества, которыя могутъ изъ него образоваться при дѣйствіи воды.

При красномъ калоніи изъ элементовъ получается безводный сѣрнистый хромъ въ видѣ очень прочныхъ кристалловъ металлическаго сѣраго цвѣта.

Кислоты хрома. При накаливаніи съ сильными основаніями или ихъ углекислыми солями соединенія хрома поглощаютъ кислородъ изъ воздуха, образуя соли хромовой кислоты, у которой—двузначный анионъ CrO_4^{--} . Сходство этой формулы съ аниономъ SO_4^{--} не только внешне, но оба аниона изоморфны, т.-е. ихъ соли съ одинаковымъ катиономъ имѣютъ одинаковую форму и въѣтъ выкристаллизовываются въ непостоянныхъ отношеніяхъ.

Ионъ CrO_4^{--} —правильнаго и интенсивно желтаго цвѣта, поэтому и всѣ соли его въ растворѣ даютъ ту же окраску. Отношенія растворимости хромовокислыхъ солей тождественны съ сульфатами: щелочные металлы даютъ растворимыя соли, изъ щелочноземельныхъ барій даетъ крайне трудно растворимую соль, у остальныхъ постепенно увеличивается растворимость. Изъ солей тяжелыхъ металловъ можно назвать слинцовую, какъ трудно растворимую, что также соответствуетъ отношенію сѣрной кислоты.

Хромовокислый калий, K_2CrO_4 ,— безводные ромбическіе кристаллы; готовится технически сплавленіемъ природнаго хромоваго желѣзняка съ поташомъ при доступѣ воздуха. Изъ воднаго раствора сначала выдѣляютъ обыкновенно лучше кристаллизующійся двуххромокислый калий, а изъ него, прибавляя требуемое количество фдлага или углекислаго калия, получаютъ нормальную соль.

Хромовокислый калий при обыкновенной температурѣ имѣетъ цвѣтъ сѣры, при нагреваніи окрашивается въ ярко-красный цвѣтъ, а при охлажденіи опять принимаетъ желтую окраску. Здѣсь дѣло идетъ о перемѣщеніи области поглощенія лучей бѣлаго свѣта въ зависимости отъ температуры, а именно область поглощенія, по мѣрѣ поднятія температуры, переходитъ изъ фіолетоваго (который даетъ дополнительный желтый; стр. 12) въ зеленый, т.-е. съ болѣе длинными волнами.

Водный растворъ хромовокислаго калия показываетъ щелочную реакцію. Это происходитъ не отъ того, что хромовая кислота—слабая въ собственномъ смыслѣ, но причина лежитъ въ большой склонности солей переходить въ соли конденсированной двуххромовой кислоты, что производитъ процессъ, подобный гидролизу. Именно отъ прибавленія къ раствору хромовокислаго калия какой-нибудь хотя бы очень слабой кислоты происходитъ измѣненіе желтой окраски въ оранжевую и изъ раствора кристаллизуется соль иного состава $K_2Cr_2O_7$. Это—калийная соль кислоты $H_2Cr_2O_7$, конденсированной, т.-е. образовавшейся изъ двухъ соединительныхъ вѣсовъ хромовой кислоты съ выдѣленіемъ воды. Мы уже познакомились при сѣристой и сѣрной кислотахъ съ такими соединеніями, которыя въ отличіе отъ нормальныхъ называли „широ-

кислотами“. Впрочемъ, соответствующая хромовая кислота называется *двухромовой*, а не *пирохромовой*.

Преобразование ионовъ выражается реакціей: $2CrO_4^{II} + 2H^+ = Cr_2O_7^{II} + H_2O$. Следовательно, для этого нуженъ подородъ-ионъ, а потому реакція совершается при подкисленіи хромовокислыхъ солей, изъ которыхъ имѣется ионъ CrO_4^{II} . Въ растворахъ, нормальныхъ хромовокислыхъ солей для этого отнимается водородъ-ионъ изъ воды; поэтому остается $(OH)^-$ и растворъ имѣеть щелочную реакцію. Здѣсь гидролизъ отличается отъ обыкновеннаго (стр. 242) тѣмъ, что въ результатѣ получается не нейтральное соединеніе, а конденсированный ионъ.

По этой причинѣ не можетъ существовать растворъ хромовой кислоты H_2CrO_4 , такъ какъ имѣется вышше необходимый для превращенія ионъ H^+ . При дѣйствіи избытка сѣрной кислоты на концентрированный растворъ двухромовокислого калия, выделяется ангидридъ Cr_2O_3 хромовой и двухромовой кислоты, — вещество, кристаллизующееся въ длинныхъ красныхъ иглахъ, легко растворимое въ водѣ и дѣйствующее, какъ весьма энергичный окислитель. Водный растворъ ангидрида имѣеть оранжевый цвѣтъ іона $Cr_2O_7^{II}$, а не желтый CrO_4^{II} ; электропроводность раствора указываетъ на присутствіе ионовъ $Cr_2O_7^{II}$ и $2H^+$. Двухромовокислый калий съ ѣдкими кали даетъ ярко-желтое окрашиваніе, образуя хромовокислый калий. Происходитъ реакція: $Cr_2O_7^{II} + 2OH^- = 2CrO_4^{II} + H_2O$. Это обращеніе вышеуказанной реакціи совершается подъ вліяніемъ гидроксила-іона. Поэтому двухромовокислая соль не можетъ существовать въ присутствіи OH^- —іона, какъ хромовокислая соль въ присутствіи H^+ —іона.

Хромовый ангидридъ въ настоящее время дешевъ, потому что имѣеть широкое примененіе въ гальваническихъ элементахъ и въ химической промышленности, какъ окислитель, и, благодаря легкой растворимости, позволяетъ готовить болѣе концентрированные растворы, чѣмъ прежде употреблявшіеся двухромовокислый калий. При простомъ уже нагреваніи ангидридъ теряетъ часть кислорода, переходя въ окись хрома. Легче совершается переходъ въ присутствіи кислотъ, особенно сѣрной, которыя образуютъ соответствующія соли окиси хрома. То же самое относится въ окисленію хромовымъ ангидридомъ. Свободная кислота не выделяетъ кислорода, потому что, окисляясь сама, даетъ хлоръ.

Двухромовокислый калий, соль оранжево-краснаго цвѣта, имѣеть почти нейтральную реакцію, такъ что въ растворѣ, пожалуй, нельзя допустить присутствіе кислой соли. Плавится онъ легко въ темную жидкость, которая при охлажденіи кристаллизуясь, распадается въ порошокъ. Въ водѣ растворяется умеренно (при комнатной температурѣ 1 : 10); кристаллизуется безъ воды.

При окисленіяхъ двухромовокислый калий съ сѣрной кислотой даетъ прямо красцы: $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 2KCr(SO_4)_2 + 4H_2O + 3O$.

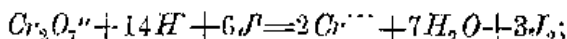
Соответствующія натровыя соли, *хромовокислый* и *двухромовокислый натрій*, въ настоящее время вытѣсняются на практикѣ соли калия, потому что получаютъ дешевле калийныхъ, при сплавленіи хромового желѣзняка съ едой (и известью для облегченія реакціи). Нормальный хромовокислый натрій кристаллизуется съ $10H_2O$; его форма и отно-

щенія растворимости вообще сходны съ глауберовою солью (стр. 463); двухромовокислый натръ—съ $2H_2O$.

Изъ другихъ солей слѣдуетъ еще назвать хромовокислый барій, получающийся въ видѣ блѣдно-желтаго осадка изъ ионовъ Ba^{++} и CrO_4^{--} . Соль весьма устойчива, выдерживаетъ красное каленіе, не разлагается, а потому применяется, какъ желтая краска, для фарфора.

Двухромовокислый барій самъ по себѣ неизвѣстенъ, но на основаніи нѣкоторыхъ фактовъ можно заключить, что онъ растворимъ въ водѣ. При взаимодействіи въ растворѣ ионы Ba^{++} и $Cr_2O_7^{--}$, соответствующей соли не получается, но образуется осадокъ $BaCrO_4$, а жидкость становится кислой. Осажденіе—неполное, потому что, напримѣръ, въ случаѣ эквивалентныхъ растворовъ $BaCl_2$ и $K_2Cr_2O_7$, около трети барія остается въ растворѣ, который сохраняетъ оранжевую окраску іона $Cr_2O_7^{--}$. Дѣло въ томъ, что въ растворѣ двухромовокислой соли есть также іонъ CrO_4^{--} , образующійся въ очень маломъ размѣрѣ при дѣйствіи воды изъ іона $Cr_2O_7^{--}$: $Cr_2O_7^{--} + H_2O = 2CrO_4^{--} + 2H^+$. Это — обращеніе реакціи, указанной на стр. 577; такъ какъ дѣль, все сводится къ химическому равновѣсію, то ни та, ни другая реакція не идетъ до конца, по въ результатѣ должны быть налицо все вещества, участвующія въ равновѣсіи. Наличный іонъ CrO_4^{--} удаляется изъ раствора въ видѣ хромовокислаго барія, образуется новый, который опять осаждается и такъ дальше. Неполное превращеніе $Cr_2O_7^{--}$ въ CrO_4^{--} зависитъ, какъ показываетъ уравненіе, отъ одновременнаго образованіи H^+ -іона; количество его возрастаетъ благодаря реакціи, но отъ этого уменьшается прочность CrO_4^{--} -іона, прочность іона $Cr_2O_7^{--}$ возрастаетъ, и въ результатѣ должно наступать равновѣсіе. Но такъ какъ въ растворѣ существуютъ одновременно Ba^{++} и $Cr_2O_7^{--}$, не осаждаемъ, то значитъ, двухромовокислый барій—легко растворимое соединеніе. Итакъ, причиной превращенія $Cr_2O_7^{--}$ въ CrO_4^{--} въ данномъ случаѣ является трудная растворимость хромовокислаго барія. Такъ какъ, очевидно, эти соображенія имѣютъ общее значеніе, то каждый катионъ, дающій трудно растворимую хромовокислую соль, будетъ осаждаемъ ее также изъ растворовъ двухромовокислой соли. Въ самомъ дѣлѣ, это подтверждается на примѣрѣ свинца.

Окислительнымъ дѣйствіемъ хромовой кислоты можно пользоваться для ея количественнаго опредѣленія, причѣмъ съ помощью ея выдѣляютъ свободный іодъ или, другими словами, превращаютъ іодъ-іонъ въ іодъ:



чтобы дополнить уравненіе, нужно въ обѣ части прибавить по 6 эквивалентовъ какого-либо аніона. Отсюда вытекаетъ, что реакція потребляетъ большія количества водорода-іона, т.-е. должна производиться въ присутствіи избытка кислоты; на одинъ соединительный вѣсъ хрома освобождается три соединительныхъ вѣса іода, количество котораго легко и точно опредѣляется сѣрноватисто-кислымъ натромъ (стр. 468).

Свѣточувствительныя смѣси хромовокислыхъ солей. Въ то время, какъ хромовокислыя соли замѣтно нечувствительны къ свѣту,

такое свойство въ рѣзкой формѣ обнаруживается при смѣшиваніи ихъ съ возстановляющими веществами, каковы бумага, гумми, клей и т. д., и притомъ свѣточувствительности, замѣчательнымъ образомъ, гораздо больше у сухихъ смѣсей, нежели у влажныхъ. На этомъ свойствѣ основывается цѣлый рядъ фотографическихъ и фототипическихъ методовъ, изъ которыхъ нѣкоторые заслуживаютъ указанія.

Смѣсь клея и растворимой соли хромовой кислоты послѣ освѣщенія пріобрѣтаетъ такое свойство, что клей не растворяется. Это зависитъ отъ того, что хромовая кислота возстановляется въ окисъ хрома, которая даетъ съ клеемъ нерастворимое соединеніе (стр. 575). Если смѣшать названную смѣсь съ какой-нибудь краской, покрыть ею бумагу и подъ прозрачной картиной выставить на свѣтъ, то намазанный слой становится нерастворимымъ въ мѣстахъ, подвергавшихся освѣщенію, тогда какъ остается растворимымъ тамъ, гдѣ находились непрозрачныя мѣста картины. Если послѣ освѣщенія обработать бумагу теплою водою, то слой, защищенный отъ дѣйствія свѣта, растворится, тогда какъ въ освѣщенныхъ мѣстахъ краска остается. Для полученія прямого изображенія нужно примѣнять „негативы“, т. е. прозрачное изображеніе, на которомъ темныя мѣста—прозрачны, свѣтлыя мѣста—непрозрачны. Такія изображенія получаются при обыкновенномъ методѣ фотографированія съ помощью серебряныхъ солей (см. ниже).

Другой методъ основанъ на томъ, что смѣсь клея и хромовокислой соли на освѣщенныхъ мѣстахъ пріобрѣтаетъ свойство воспринимать типографскія краски, тогда какъ не освѣщенная (послѣ обработки пластинки водою) не окрашивается ими. Если такое изображеніе накатать краской и на него положить бѣлую бумагу, то получается оттискъ, на которомъ опять освѣщенные мѣста являются темными, не освѣщенные—свѣтлыми.

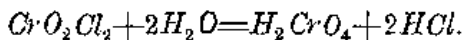
Если той же смѣсью покрыть металлическую пластинку и послѣ освѣщенія растворимую часть удалить теплою водою, то обнаженный металлъ можно глубоко вытрамбовать, обливая пластинку кислотой. Такимъ путемъ готовить клише.

Этими примѣрами не исчерпываются возможныя варіаціи, однако, отъ изложенія дальнѣйшихъ подробностей приходится отказаться.

Хлористый хромилъ и хлорохромовая кислота. Сходство хромовой кислоты съ сѣрною обнаруживается въ способности образовать два хлористыхъ производныхъ, которыя получаются черезъ замѣщеніе OH хлоромъ.

Хлористый хромилъ CrO_2Cl_2 , красная жидкость, похожая на бромъ, кипитъ при 118° и уже при обыкновенной температурѣ имѣетъ замѣтную упругость пара и образуется при перегонкѣ двухромовокислаго калия съ хлористымъ натромъ и сѣрною кислотой. Такъ какъ вещество очень чувствительно въ водѣ, то получаемую при реакціи воду необходимо связывать, употребляя дымящую сѣрную кислоту.

Водою соединеніе разлагается, подобно хлор-ангидридамъ кислотъ, на кислоту и хлористый водородъ:



Первое производное, соответствующее хлор-сульфоновой кислоте, неизвестно, но хорошо известны соли *хлорохромовой кислоты*. Отношение какъ разъ обратно тому, какое наблюдается у сѣрной кислоты, гдѣ известна именно свободная кислота, а не соли. Калийная соль, $KCrO_3Cl$, получается при кристаллизациі двухромовокислаго калия изъ сильно концентрированнаго раствора соляной кислоты въ видѣ оранжевой безводной соли: $K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2KCrO_3Cl + H_2O$. При кристаллизациі изъ воды она снова распадается на соляную кислоту и двухромовокислый калий. При нагреваніи выделяется хлоръ.

* Образованіемъ хромилъ пользуются для открытія хлора-іона въ присутствіи *Br⁻* и *I⁻*. Если перегонять соответствующія соли съ двухромовокислымъ калиемъ и дымящей сѣрной кислотой, то хлоръ-іонъ, перегоняется въ видѣ хлористаго хромилъ, а бромъ и іодъ въ свободномъ состояніи. Дистилляты обрабатываютъ амміакомъ, причемъ хромилъ даетъ желтый растворъ хромовокислаго аммонія, а бромъ и іодъ растворяются безъ окраски.

Извѣстель тѣсно фтористый хромилъ, CrO_2Fl_2 , летучая красная жидкость; она получается при перегонкѣ хромовокислой соли съ $CaFl_2$ и дымящей сѣрной кислотой. Водой разлагается очень быстро.

Надхромовая кислота. Такъ называется высшая степень окисленія хрома, которая образуется при дѣйствіи перекиси водорода на кислый растворъ двухромовой кислоты. Растворъ свѣтлѣетъ, однако, окрашиваніе непрочно, но скоро выделяется кислородъ и въ растворѣ остается соль окиси хрома. Явленіе можно продлить, взболтавши жидкость съ зоиромъ, тогда синее вещество переходитъ въ зоиръ и держится гораздо дольше.

Составъ этого синяго соединенія хотя и былъ опредѣленъ, однако, отношенія при этой реакціи недостаточно разъяснены, чтобы можно было ихъ здѣсь касаться.

Такъ какъ синее окрашиваніе замѣтно при очень малыхъ количествахъ перекиси водорода, то кислый растворъ хромовокислой соли служитъ реактивомъ на перекись водорода.

ГЛАВА ТРИДЦАТАЯ.

Кобальтъ и никкель.

Къ желѣзу примыкають два элемента—кобальтъ и никкель; они походятъ на желѣзо въ ряду солей закиси; что же касается солей окиси желѣза, то соответствующія соединенія названныхъ элементовъ неустойчивы или же совсѣмъ неизвестны. Далѣе, металлы разделяютъ съ желѣзомъ рѣзко выраженное магнитное свойство и являются спутниками желѣза въ метеоритахъ. Въ природѣ оба встрѣчаются, строго говоря, не рѣдко, между тѣмъ какъ распространены гораздо бѣднѣе желѣза.

Они входят, главнымъ образомъ, въ составъ сложныхъ сѣрнистыхъ и мышьяковистыхъ соединенийъ, изъ которыхъ добываются обжиганіемъ, т.-е. сначала освобождаются накаливаніемъ на воздухѣ отъ сѣры и мышьяка, причемъ переходить въ окислы. Эти окислы раздѣляются дробнымъ осажденіемъ полученныхъ изъ нихъ солей.

Оба металла—сѣровато-бѣлаго цвѣта; точка плавленія ихъ лежитъ очень высоко, хотя ниже, чѣмъ у желѣза. Эти твердые и тугоплавкіе металлы принимаютъ красивую политуру, на воздухѣ почти не измѣняются и имѣютъ довольно замѣтное техническое значеніе.

Оба элемента образуютъ двухзначные элементарные іоны; затѣмъ оба очень склонны давать различные комплексные іоны. Въ особенности кобальтъ чрезвычайно богатъ разнообразными соединениями, преимущественно съ азотомъ въ его рядахъ соединенийъ ціана, амміака и кислородныхъ соединенийъ.

Соединительный вѣсъ этихъ элементовъ опредѣленъ было анализомъ ихъ галогенныхъ соединенийъ; оказалось

$$Co = 59,0$$

$$Ni = 58,7.$$

Металлическій кобальтъ легко можетъ быть полученъ въ видѣ порошка при накаливаніи окиси въ токѣ водорода. Въ сплавленномъ видѣ легче всего получается восстановленіемъ алюминіемъ по способу Гольдшмита. Это — тугоплавкій металлъ, легко полирующійся и сильно блестящій. Въ металлическомъ состояніи кобальтъ не имѣетъ технического примѣненія.

Въ кислотахъ онъ растворяется только очень медленно, съ выдѣленіемъ водорода, напротивъ, изъ азотной кислотъ—легко. Получающіеся растворы—краснаго цвѣта, независимо отъ природы кислоты; отсюда нужно заключить, что красный цвѣтъ принадлежитъ кобальту-іону. Кобальтъ-іонъ въ соляхъ двузначенъ и по своему отношенію вообще походитъ на іонъ Fe^{++} .

Щелочи осаждаютъ изъ солей сине-фіолетовый осадокъ гидрата $Co(HO)_2$, который при нагреваніи безъ доступа кислорода превращается въ ангидридъ, закись кобальта зеленого цвѣта CoO . При красномъ каленіи на воздухѣ поглощаетъ кислородъ, причемъ получается закись-окисль Co_2O_4 , соответствующая магнитной окиси желѣза, при бѣломъ каленіи Co_3O_4 снова превращается въ закись CoO .

Въ избыткѣ щелочей гидратъ окиси кобальта не растворяется (при очень высокихъ концентраціяхъ—слѣды), тогда какъ легко растворяется въ амміачныхъ соляхъ. Реакція сходна съ магnezіальными солями; между тѣмъ, если прибавить большой избытокъ амміака, то красное окрашиваніе переходитъ въ желто-бурое, значить, образуется новое комплексное соединеніе. При разжиженіи большимъ количествомъ воды, въ видѣ хлопьевъ выпадаетъ синій гидратъ окиси. Амміачный растворъ, подобно марганцу, поглощаетъ изъ воздуха кислородъ; при этомъ образуются комплексныя соли.

Изъ солей кобальта наиболее извѣстна легко растворимая азотно-кобальтовая соль $Co(NO_3)_2$; которая кристаллизуется съ $6H_2O$ и примѣняется въ аналитической химіи.

Хлористый кобальтъ, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, также легко растворимъ. Онъ образуетъ много низшихъ гидратовъ, изъ которыхъ менѣе водныя формы окрашены въ синій цвѣтъ. Концентрированные растворы, красныя на холоду, при нагреваніи становятся синими. Это еще легче обнаруживается при большомъ содержаніи хлора-іона въ видѣ хлористаго натра или соляной кислоты. Причина лежитъ въ томъ, что при этихъ условіяхъ изъ краснаго іона кобальта получается недиссоціированная соль, у которой менѣе водныя формы синяго цвѣта.

Прежде смотрѣли на это явленіе, какъ на весьма замѣчательное, и употребляли хлористый кобальтъ въ качествѣ „симпатическихъ чернилъ“. Именно, если писать на бумагѣ растворомъ соли, то въ обыкновенномъ состояніи блѣдно-розовые слѣды написаннаго едва замѣтны. Но стоитъ только нагрѣть бумагу и этимъ перевести соль въ менѣе водную форму, какъ синяя окраска выступаетъ очень ясно.

* Ткань, пропитанная концентрированнымъ растворомъ соли, показываешь на воздухѣ различные цвѣта: въ зависимости отъ содержанія въ немъ влаги въ сухомъ воздухѣ—синій цвѣтъ, во влажномъ—блѣдно-розовый; между тѣмъ и другимъ выступаютъ фіолетовые цвѣта. Такой тканью пользуются, какъ грубымъ гигроскопомъ, для того, чтобы по цвѣту ея заключать о влажности воздуха и вѣроятности дождя.

* Эти свойства принадлежать не исключительно хлористому кобальту; другія соли также показываютъ ихъ болѣе или менѣе рѣзко, особенно, всѣ безводныя соли кобальта синяго цвѣта.

Сульфатный кобальтъ, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, кристаллизуется обыкновенно въ формахъ желѣзнаго купороса; смотря по температурѣ, подобно другимъ купоросамъ, получаютъ соли различной формы, отчасти съ различнымъ содержаніемъ воды. Съ сульфатами калия или аммонія получаютъ монокристаллическія двойныя соли неоднократно упоминавшагося типа съ $6H_2O$.

Силикаты кобальта. При сплавленіи стекла съ соединеніями кобальта получается темно-синее стекло, которое обязано своей окраской силикату кобальта; уже относительно малое количество его сообщаетъ стеклу (а также перламъ буръ и фосфорной соли) темно-синій цвѣтъ; проходящій черезъ такое стекло свѣтъ состоитъ изъ синяго, фіолетоваго и краснаго, тогда какъ промежуточные лучи, оранжевые, желтые и зеленые, очень полно поглощаются. Это свойство обуславливаетъ примѣненіе кобальтоваго стекла для открытія калия въ присутствіи натрія.

Въ техникѣ пользуются этимъ для полученія синихъ стеколъ, затѣмъ синей краски для фарфора и другихъ синихъ красокъ. Тонкій порошокъ кобальтоваго стекла служитъ въ качествѣ краски подъ названіемъ шмальты или „кобальта“, которая отличается своей устойчивостью къ химическимъ воздѣйствіямъ. Для фарфора примѣняютъ обыкновенно болѣе или менѣе чистую закись-окись кобальта, которая съ силикатами глазури переходитъ въ силикатъ кобальта; по сравненію съ большинствомъ другихъ краска имѣетъ то преимущество, что выдерживаетъ жаркое пламя фарфоровыхъ печей, а потому можетъ наноситься подъ глазурь, тогда какъ менѣе устойчивыя краски должны вжигаться при менѣе

сильномъ жарѣ на глазури по изготовленіи предмета, вслѣдствіе чего онѣ сохраняются не такъ долго.

Сѣрнистый кобальтъ, CoS , получается въ видѣ чернаго осадка при осажденіи солей сѣрнистымъ аммоніемъ; точно такъ же осадокъ получается при пропусканіи сѣродорода въ растворъ солей кобальта, содержащихъ избытокъ уксуснокислаго натра. Въ очень кисломъ растворѣ, т.-е. при большой концентрации водорода-іона, осадокъ не получается.

Но въ то время, какъ другіе сульфиды съ подобными же отношеніями растворимости обратно легко растворяются въ разведенныхъ растворахъ сильныхъ кислотъ (ср. цинкъ), разъ образованнѣйся осадокъ CoS оказывается нерастворимымъ въ кислотахъ. Объясненіе этого страннаго явленія, вѣроятно, лежитъ въ томъ, что осадокъ сейчасъ же послѣ выпаденія измѣняетъ свое состояніе, благодаря которому онъ становится менѣе растворимымъ. Этимъ отношеніемъ хорошо можно пользоваться въ анализѣ, такъ какъ оно позволяетъ отдѣлять кобальтъ (и никкель) отъ сѣрнистыхъ металловъ, не имѣющихъ этой особенности.

Другія соединенія кобальта. При накаливаніи какого-нибудь соединенія кобальта съ избыткомъ глинозема получается расплавленная масса красиваго синяго цвѣта, которая также применяется, какъ краска. Этой реакціей пользуются для открытія глинозема съ паяльной трубкой. Съ окисью цинка получается ярко-зеленая масса.

Высшій окиселъ Co_2O_3 (аналогичный Fe_2O_3) получается при слабомъ накаливаніи нитрата кобальта, а соответствующій гидратъ — дѣйствіемъ сильныхъ окислителей, напримѣръ, хлорноватисто-кислаго натра, на гидратъ закиси кобальта. Однако, этотъ гидратъ не образуетъ прочныхъ солей, хотя, между прочимъ, растворы солей окиси кобальта получаютъ, если кобальтовые соли окисляются дѣйствіемъ электрическаго тока на платиновомъ анодѣ. Эти соли отличаются красивымъ темно-зеленымъ цвѣтомъ, но сильно гидролизуются.

Комплексныя соли кобальта. Отъ кобальта прежде всего производятся два ряда цѣанетныхъ соединеній, соответствующіе двумъ рядамъ желѣза. Существуютъ, слѣдовательно, четырехзначный кобальтосинеродистый іонъ $Co(CN)_6^{+++}$ и трехзначный кобальтосинеродистый іонъ $Co(CN)_6^{++}$ и ихъ производныя; изъ нихъ второй гораздо болѣе устойчивъ.

На холоду изъ солей кобальта и цѣанетаго калия образуется красивый растворъ, изъ котораго при особыхъ предосторожностяхъ получается фиолетовая соль, подобная желѣзносинеродистому калию. При нагреваніи растворъ обезцвѣчивается, при чемъ, разлагаясь водой и выдѣляя свободный водородъ, переходитъ въ соединеніе окиси и при выпариваніи получаютъ безцвѣтный, очень прочный кобальтосинеродистый калий $K_3Co(CN)_6$, изъ котораго можно получить также крайне устойчивую кобальтосинеродистоводородную кислоту, $H_3Co(CN)_6$ въ видѣ безцвѣтныхъ, кислыхъ, легко растворимыхъ иголъ.

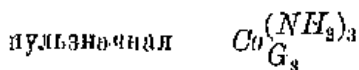
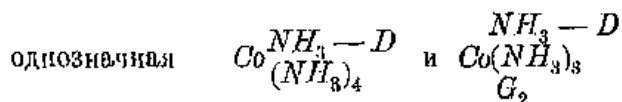
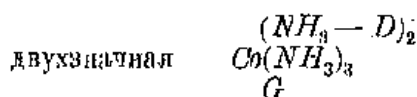
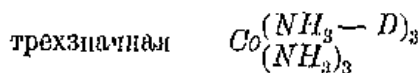
Другая комплексная соль, имѣющая нѣкоторое сходство съ сейчасъ описанной, получается при дѣйствіи нитрата калия въ уксусной кислотѣ на соли кобальта. Красный цвѣтъ раствора смѣняется желтымъ; спустя нѣкоторое время весь кобальтъ переходитъ въ желтую

кристаллическую соль, которая осаждается въ видѣ тяжелаго порошка. Въ своемъ маточномъ растворѣ она очень труднорастворима, такъ что въ этой формѣ можно выдѣлать и открыть самыя малыя количества кобальта. Реакція особенно цѣнна потому, что ее не даетъ никкель, тогда какъ иначе во всѣхъ почти другихъ реакціяхъ они согласны.

Анализъ соли даетъ формулу $K_3Co(NO_2)_6$; это—соль трехзначнаго нитрокобальтоваго іона $Co(NO_2)_6^{+++}$. Отъ кобальтосинеродистаго іона, аналогичнаго состава, онъ отличается меньшей устойчивостью, потому что неизвѣстенъ въ видѣ кислоты, но только въ видѣ нейтральныхъ солей.

Кобальтоамміачныя соединенія. Если осадить соли кобальта избыткомъ амміака и предоставить полученные растворы окислительнымъ дѣйствіямъ, ширинѣрь, кислорода воздуха, то получаютъ крайне разнообразныя соединенія, эмпирическій составъ которыхъ—одинъ соединительный вѣсъ соли кобальта плюсъ три и до шести вѣсовъ амміака. Слѣдовательно, формула для хлористаго кобальта была бы $CoCl_2 \cdot nNH_3$, гдѣ $n = 3, 4, 5$ или 6 . Между тѣмъ эти соли относятся совсѣмъ не такъ, какъ соли кобальта, потому что онѣ болышей частью очень прочны, не показываютъ обыкновенныхъ реакцій кобальта, но даютъ особыя реакціи, существенно различныя въ различныхъ рядахъ, а потому эти соли новыхъ катионовъ, состоящихъ изъ кобальта и элементовъ амміака можно было бы прежде всего разсматривать, какъ соединенія новыхъ трехзначныхъ катионовъ $Co(NH_3)_n^{+++}$. Но противъ этого говорить то обстоятельство, что и содержащіеся въ соляхъ анионы не всегда обнаруживаютъ принадлежащія имъ реакціи, такъ что дѣлать нужно заключить, что и элементы анионовъ отчасти содержатся въ комплексномъ катионѣ.

Можно представить себѣ это разнообразіе, руководствуясь слѣдующимъ правиломъ. Кобальтъ представляютъ въ этихъ соединеніяхъ девятизначнымъ, амміакъ двухзначнымъ. Въ такомъ случаѣ соединенія можно всегда формулировать такъ, что недиссоціирующіе анионы являются связанными непосредственно съ девятизначнымъ кобальтомъ, тогда какъ диссоціирующіе анионы связаны съ кобальтомъ черезъ посредство амміака. Къ этому присоединяется еще опытное правило, по которому съ однимъ молекулъ кобальта никогда не связывается (непосредственно или косвенно) больше трехъ эквивалентовъ аниона. Отсюда получаютъ слѣдующія возможныя комбинаціи:



Въ формулахъ для лучшаго различенія диссоціирующіе аніоны обозначены черезъ *D*, недиссоціированные или связанные черезъ *G*.

Эти случаи еще больше разнообразятся, потому что могутъ быть не только самые различные аніоны, но и на мѣсто амміака могутъ становиться другія вещества, именно вода, а кромѣ того еще очень многія органическія соединенія.

Аніоны, непосредственно связанные съ кобальтомъ, впрочемъ, не вполне связаны, но, съ своей стороны, смотря по природѣ, испытываютъ большую или меньшую степень диссоціаціи, которая обыкновенно по степени уступаетъ другимъ іонамъ; однако, ее ни въ какомъ случаѣ нельзя упускать изъ виду.

Здѣсь мы не можемъ описывать эти многочисленныя соединенія, тѣмъ болѣе, что есть еще нѣкоторые неразрѣшенные сомнѣнія. Нужно только сказать вообще, что комплексные катионы этихъ солей почти все болѣе или менѣе ярко окрашены. Прежнее названіе этихъ соединеній происходитъ въ дѣйствительности отъ ихъ окраски; „рутскокобальтаговыя соли“—соединенія перваго типа, пурпуросоли принадлежатъ ко второму, празро-флаво- и кроцео-соли—къ третьему типу. Комплексные катионы образуютъ съ гидроксидомъ большей частью сильныя основанія, растворимыя въ водѣ и показывающія рѣзкую реакцію гидроксила-іона. Ихъ соли иногда трудно растворимы въ водѣ.

Никкель. Въ противоположность кобальту, который не находитъ примѣненія въ металлическомъ состояніи, металлическій никкель—весьма употребительный матеріалъ. Прежде его примѣняли только въ сплавахъ; такъ, нейзильберъ представляетъ сплавъ никкеля съ цинкомъ и мѣдью. Между тѣмъ нѣсколько десятковъ лѣтъ тому назадъ удалось преодолѣть затрудненія, лежащія въ трудноплавкости металла (а именно съ тѣхъ поръ, какъ найдено было средство придавать ему большую плавкость отъ прибавленія немного металлическаго магнія или алюминія), и въ настоящее время онъ находитъ широкое примѣненіе въ тѣхъ случаяхъ, когда требуется тягучій и твердый, прочный на воздухѣ и трудноплавкій металлъ. Такимъ образомъ, онъ находитъ всевозрастающее примѣненіе для лабораторныхъ аппаратовъ и домашней посуды. Затѣмъ много осаждаютъ никкеля электрическимъ токомъ на другіе металлы. Никкель покрываетъ ихъ устойчивымъ, почти серебристо-бѣлымъ слоемъ, который и во влажномъ воздухѣ хорошо сохраняется, такъ что „никкелированіе“ разнообразныхъ желѣзныхъ и мѣдныхъ предметовъ сдѣлалось широкой отраслью промышленности.

* Электрическое осажденіе металла основывается на томъ, что на катодѣ гальванической цѣпи катионы переходятъ въ нейтральное состояніе. Если это происходитъ съ іономъ никкеля, то онъ переходитъ въ металлическій никкель, который осѣдаетъ вездѣ, гдѣ только положительный токъ оставляетъ жидкость. При этомъ различныя обстоятельства, каковы сила тока, свойство раствора и т. д., оказываютъ замѣтное вліяніе на характеръ осажденія металла, т.-е. получается ли сплошной блестящій слой, или же несвязанный порошокъ; техника *гальваностеи*, какъ называютъ способъ, основывается на знаніи и умѣннн примѣнять тѣ условія, которыя гарантируютъ хорошій осадокъ. Съ на-

учной стороны эта технически очень важная область исследована лишь очень мало, такъ что нельзя указать никакихъ общихъ правилъ.

* Чтобы ванна, которая непрерывно отлагаетъ металлъ на покрываемые предметы, не измѣняла концентраціи, аноды дѣлаютъ изъ никкеля. Благодаря этому, анодъ не разряжается, но, наоборотъ, въ состояніе іоновъ переходитъ столько нейтральнаго или металлическаго никкеля, сколько выделяется его на катодѣ, и весь процессъ состоитъ въ томъ, что на анодѣ металлъ переходитъ въ іонъ, при помощи тока переносится на катодъ и тамъ снова переходитъ въ состояніе іона въ металлическое. Теоретически, токъ при этомъ какъ бы не производитъ почти никакой работы; на самомъ же дѣлѣ, благодаря различіямъ въ концентраціи и другимъ обстоятельствамъ, требуется большая или меньшая затрата работы тока, которая находитъ свое выраженіе въ такъ называемой *поляризаціи* ванны или „напряженіи ванны“.

Никкель образуетъ двузначный элементарный іонъ, никкель-іонъ Ni^{2+} , красиваго зеленаго цвѣта, который наблюдается во всѣхъ растворахъ солей никкеля, содержащихъ этотъ іонъ. Хотя никкель и можетъ образовать высшую степень окисленія, но она крайне непрочна и не представляетъ солеобразнаго окисла. Никкель можетъ давать комплексныя іоны, однако, они и не такъ разнообразны, и не такъ прочны, какъ у кобальта; въ этомъ заключается самое существенное различіе элементовъ, столь сходныхъ въ остальныхъ отношеніяхъ.

Соли никкеля получаютъ раствореніемъ металла въ азотной кислотѣ; никкель производитъ лишь очень слабое и медленное разложеніе водныхъ растворовъ кислотъ съ выдѣленіемъ водорода. Царская водка даетъ хлористый никкель; выпариваніемъ нитрата съ серной кислотой получается сульфатъ никкеля.

Изъ зеленыхъ растворовъ солей растворимыя основанія осаждаютъ блѣдно-зеленый осадокъ *гидрата окиси никкеля*, $Ni(OH)_2$, который при нагреваніи теряетъ воду и переходитъ въ окисъ, NiO , сѣраго цвѣта. Въ щелочахъ гидратъ окиси никкеля не растворяется, но растворяется въ амміакѣ. Такъ какъ при этомъ жидкость окрашивается въ голубой цвѣтъ, то это указываетъ на образованіе новаго іона. Исслѣдованіе твердыхъ солей показало, что здѣсь возможны два различныхъ іона, одинъ съ 4, а другой съ 6 NH_3 , на одинъ соединительный вѣсь никкеля; значить, іоны имѣютъ формулы $Ni(NH_3)_4^{++}$ и $Ni(NH_3)_6^{++}$; оба — синяго цвѣта.

* Отъ амміачныхъ комплексныхъ іоновъ кобальта іоны никкеля отличаются не только тѣмъ, что они происходятъ отъ двузначнаго никкеля, но и своей меньшей прочностью. Большинство кобальто-амміачныхъ іоновъ можно нагревать съ основаніями отчасти даже до кипѣнія, и все-таки амміакъ замѣтно не выделяется; амміачно-никкелевыя соли въ твердомъ видѣ теряютъ амміакъ на воздухѣ медленно, а при нагреваніи быстро. Давленіе диссоціаціи этихъ соединеній относительно амміака уже при обыкновенной температурѣ имѣетъ замѣтную величину, тогда какъ у соединеній кобальта оно неизмѣримо мало.

Соли никкеля сходны съ солями кобальта и большей частью изоморфны съ ними. Большое значеніе среди нихъ имѣютъ *стрнокислый никкель*,

обыкновенно квадратные кристаллы съ $6H_2O$; такая форма рѣдко встрѣчается у другихъ купоросовъ; между тѣмъ онъ можетъ кристаллизоваться въ формахъ сѣрнистого магнія и желѣза (закиси). Съ сульфатами калия и аммонія онъ образуетъ двойныя соли неоднократно встрѣчающагося типа. Сѣрнистый никкель и двойная соль съ $(NH_4)_2SO_4$ употребляются въ громадныхъ количествахъ для никелированія.

Съ цианистымъ калиемъ соли никкеля сначала даютъ зеленоватый осадокъ цианистаго никкеля, который растворяется въ избыткѣ цианистаго калия, давая жидкость желтаго цвѣта. По измѣненію окраски уже видно, что здѣсь образуются новыя іоны; при выпариваніи кристаллизуются изъ раствора желтая соль состава $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$. Легко замѣтить, что никкельснперодистый іонъ имѣетъ составъ, не аналогичный комплекснымъ іонамъ желѣза, марганца и кобальта. По своей устойчивости онъ сильно отличается отъ тѣхъ соединений; отъ прибавленія кислотъ къ раствору не получается никкельснперодистоводородной кислоты, но образуется зеленый осадокъ снперодистаго никкеля и выдѣляется снциальная кислота. Кислота разлагается сейчасъ же по схемѣ $H_2Ni(CN)_4 = Ni(CN)_2 + 2HCN$. На этомъ можно обосновать отдѣленіе никкеля отъ кобальта.

Карбониль никкеля. Окисъ углерода въ соприкосновеніи съ тонкимъ порошкомъ никкеля при 30° даетъ соединеніе, безцвѣтную жидкость, съ неприятнымъ запахомъ и ядовитыми свойствами, кипящую при 43° . Составъ и плотность пара выражаются формулой $Ni(CO)_4$.

Въ водѣ жидкость замѣтно не растворяется, напротивъ, легко смѣшивается съ бензоломъ и терпентиномъ. На воздухѣ она окисляется, давая вещества сложнаго состава.

При нѣсколькихъ повышенній температурѣ никкель-тетра карбониль снова распадается на свои составныя части; для каждой температуры оказывается отношеніе между окисью углерода и паромъ карбонила никкеля, при которомъ паступаетъ равновѣсіе съ металлическимъ никкелемъ, и которое съ повышеніемъ температуры измѣняется въ пользу окиси углерода.

Благодаря этому обстоятельству, можно выдѣлить никкель изъ руды въ чистомъ состояніи, возстановляя его при низкой температурѣ въ губчатый металлъ; черезъ металлъ пропускаютъ окисъ углерода, нагреваютъ образовавшуюся смѣсь газовъ, причемъ выдѣляется металлическій никкель, и освобождающуюся окисъ углерода можно опять употреблять для превращенія новыхъ количествъ никкеля въ летучую жидкость. Технически, впрочемъ, нельзя производить процессъ, потому что при этихъ условіяхъ окисъ углерода вмѣстѣ съ тѣмъ разлагается: $2CO = C + CO_2$ (на уголь и углекислый газъ) и этимъ нарушается круговой процессъ.

* Нарушеніе равновѣсія съ повышеніемъ температуры обуславливаетъ возможность перегонять металлическій никкель отъ болѣе низкой температуры къ болѣе высокой. Въ стеклянной трубкѣ, на одномъ концѣ которой находится немного губчатаго никкеля, заправляютъ окисъ углерода и нагреваютъ конецъ, въ которомъ нѣтъ никкеля, на 100° или немного выше. Тогда спустя короткое время нагрѣтый конецъ покрывается красивымъ зеркаломъ металлическаго никкеля.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ПЕРВАЯ.

Цинкъ и кадмій.

Цинкъ. Цинкъ отличается отъ металловъ группы желѣза, съ которыми онъ имѣетъ много общаго, тѣмъ, что, кромѣ двухъзначнаго іона, не образуетъ никакихъ другихъ степеней соединеній. По этому свойству онъ является среднимъ членомъ между никкелемъ, который почти вполне утратилъ эту способность, и магніемъ, у котораго ничего подобнаго не наблюдается.

Цинкъ встрѣчается въ природѣ довольно часто, съ одной стороны, какъ кислородное соединеніе (карбонатъ и силикатъ), съ другой— какъ сѣрнистый цинкъ или *обманка*; изъ этихъ соединеній добывается цинкъ—блѣднѣй, довольно мягкій металлъ, который плавится при 420° и кипитъ при 950° , на воздухѣ и въ водѣ довольно быстро окисляется.

Литой цинкъ имѣетъ крупнокристаллическое строеніе и хрупокъ. Но, нагрѣтый нѣсколько выше 100° , онъ становится мягкимъ и тягучимъ и можетъ коваться и раскатываться въ листы; послѣ такой обработки онъ остается тягучимъ и при обыкновенной температурѣ. Нагрѣтый до 300° , цинкъ становится крайне хрупкимъ и при этой температурѣ можетъ быть растертъ въ порошокъ; при охлажденіи онъ сохраняетъ отчасти свою хрупкость.

Кромѣ чистаго цинка, во многихъ случаяхъ употребляются его сплавы. Самый важный сплавъ его съ мѣдью называется латуною. Съ мѣдью и никкелемъ онъ образуетъ нейзильберъ (стр. 585).

Далѣе, цинкомъ покрываютъ желѣзо для предохраненія его отъ ржавчины; такое желѣзо называется „гальванизованнымъ“. Такимъ образомъ можно придать прочность предметамъ, которые долго остаются на воздухѣ, — желѣзныя орудія, сельско-хозяйственные орудія и т. д.; хотя цинкъ въ соприкосновеніи съ желѣзомъ окисляется еще быстрее, нежели самъ по себѣ, но окисленіе ограничивается поверхностью.

Цинкъ плавится при 420° ; эта температура достаточно низка для отливки цинка въ формы. При 950° цинкъ превращается въ паръ, который горитъ въ окись цинка яркимъ синимъ пламенемъ; плотность паровъ даетъ нормальный вѣсъ 65,4; такъ какъ это число выражаетъ также соединительный вѣсъ, то парообразный цинкъ имѣетъ формулу Zn , слѣдовательно, содержитъ только одинъ соединительный вѣсъ, тогда какъ большинство элементовъ въ газообразномъ или парообразномъ состояніи имѣетъ удвоенную формулу. Впрочемъ, и другіе металлы, по скольку они извѣстны въ состояніи паровъ, имѣютъ ту же особенность, какъ и цинкъ.

На летучести цинка основанъ способъ его добыванія. Окисленные руды, напримѣръ, сѣрнистый цинкъ, обожженный на воздухѣ въ окись цинка, прямо накалываютъ въ ретортахъ съ углемъ. Возстановляющійся

металлъ переходитъ въ пастъ и собирается въ пріемникахъ безъ доступа воздуха, а примѣсы осаждаются.

При этомъ часть металла получается въ видѣ *цинковой пыли*. Пока температура пріемника остается ниже температуры плавленія цинка, цинкъ осаждается въ видѣ тонкаго сѣраго порошка. (Отношенія вполне одинаковы съ тѣми, какія мы видѣли у сѣры). Этотъ порошокъ цинка для многихъ химическихъ цѣлей болѣе удобенъ, чѣмъ сплавленный; только, примѣняя его, надо имѣть въ виду, что обыкновенно онъ содержитъ значительныя количества окиси цинка вслѣдствіе начинающагося окисленія.

Въ послѣднее время много сдѣлано попытокъ добывать цинкъ, переводя его въ соли и разлагая ихъ электрическимъ токомъ. Но, оказывается, и такимъ путемъ не удается получать плотный металлъ, не содержащій окиси цинка.

Цинкъ-іонъ. Металлическій цинкъ легко растворяется въ кислотахъ съ выдѣленіемъ водорода (стр. 83) и переходитъ въ соответствующую соль, образуя изъ металла *цинкъ-іонъ*, Zn^{++} .

Двухвалентный іонъ Zn^{++} во многихъ отношеніяхъ походитъ на магній-іонъ. Онъ также безвѣстенъ и образуетъ съ различными аніонами соли, сходныя съ солями Mg^{++} въ отношеніяхъ растворимости и по кристаллическимъ формамъ. Для высшихъ организмовъ Zn^{++} составляетъ ядъ; однако, онъ былъ найденъ, какъ составная часть отдѣльныхъ растений, растущихъ на почвѣ, содержащей цинкъ.

Теплота образованія Zn^{++} изъ металла— 147*J*. Поэтому столько же выдѣляется теплоты при раствореніи цинка въ кислотахъ (стр. 198).

* При этомъ раствореніи обнаруживаются нѣкоторыя замѣчательныя особенности. Чистый цинкъ оказывается почти нерастворимымъ въ разведенныхъ кислотахъ; но стоитъ только прибавить къ кислотѣ немного какой-нибудь соли, мѣди, серебра, свинца или другихъ металловъ, которые выдѣляются цинкомъ изъ ихъ солей, какъ сейчасъ же начинается быстрое выдѣленіе водорода. Причина этого станетъ понятна, если къ куску цинка, находящемуся въ кислотѣ, прикоснутся какимъ-нибудь металломъ: сейчасъ же выдѣляется много водорода, однако, лишь на поверхности другого металла, между тѣмъ какъ цинкъ спокойно переходитъ въ растворъ. Если употреблять различные металлы въ качествѣ катодовъ электрическаго тока въ разведенной кислотѣ, то оказывается, что выдѣленіе водорода на поверхности цинка требуетъ замѣтно большаго напряженія, чѣмъ выдѣленіе водорода другимъ металломъ.

* Слѣдовательно, процессъ можно представить себѣ такъ, что металлическій цинкъ отнимаетъ у водорода-іона зарядъ, вслѣдствіе чего цинкъ переходитъ въ цинкъ-іонъ, тогда какъ водородъ принимаетъ состояніе газа. Но этотъ переходъ въ газоевое состояніе совершается на поверхности цинка (по неизвѣстнымъ еще причинамъ, но это можно обнаружить по необходимому напряженію) труднѣе, чѣмъ на поверхности другого металла, а потому разложеніе незначительно до тѣхъ поръ, пока только имѣется въ распоряженіи поверхность цинка для выдѣленія водорода. Но если соединить цинкъ проводникомъ съ другимъ металломъ, на поверхности котораго водородъ можетъ выдѣляться легче, то

происходит образование цинка-иона и выделение водорода из различных местях, причем одновременно электрический ток проходит через металл и кислоту. Рис. 113 наглядно показывает отношения; металл цинк (обозначенъ Zn) растворяется, какъ ионы; требующіяся для этого количества положительнаго электричества отнимаются у водорода-иона, находящагося въ растворѣ, причемъ они удаляются черезъ металлическій проводникъ по направлению (обозначенному стрѣлкой) къ цинку. Одновременное пониженіе электрическаго тока есть, слѣдовательно, условіе, при которомъ въ двухъ различныхъ мѣстахъ происходитъ раствореніе цинка и выделение водорода.

* Вышегъ съ тѣмъ этотъ аппаратъ объясняетъ появленіе электрическихъ токовъ въ старыхъ вольтовыхъ столбахъ изъ цинка, мѣди и слабой кислоты; подробности будутъ сообщены нѣсколько позднѣе.

Гидратъ окиси цинка, $Zn(OH)_2$, осаждается отъ прибавленія растворимаго основанія къ раствору цинка-иона въ видѣ бѣлаго хлопьевид-

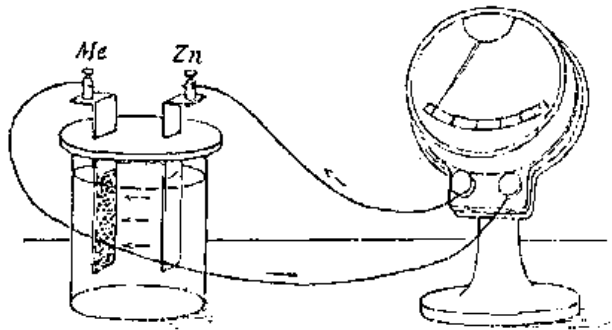


Рис. 113.

наго осадка; онъ растворяется какъ въ избыткѣ щелочи, такъ и въ избыткѣ амміака, хотя въ обоихъ случаяхъ по разнымъ причинамъ. Растворимость въ щелочи основывается на способности $Zn(OH)_2$ отщеплять водородъ-ионъ изъ своего гидроксила и потому дѣйствовать, какъ кислота. Въ этихъ растворахъ содержится щелочной *цинкаты*, напимѣръ, K_2ZnO_2 и новый ионъ ZnO_2^{2-} или $HZnO_2^-$. Причина этой растворимости та же, какъ и у глинозема (стр. 525), растворимость же гидрата окиси цинка въ амміакѣ основывается на другихъ причинахъ. Можно было бы думать, что здѣсь, какъ и у магnezіи, очень похожей въ остальномъ, на растворимость вліяетъ присутствіе аммоніа-иона (стр. 509). Однако, эта возможность исключается, потому что гидратъ окиси цинка долженъ быть еще болѣе слабымъ основаніемъ, какъ это вытекаетъ на основаніи его растворимости въ щелочахъ. Скорѣе здѣсь можно допустить образованіе новыхъ комплексныхъ ионовъ, $Zn(NH_3)_n^{2-}$, гдѣ n , вѣроятно, имѣетъ нѣсколько значеній. Слѣдовательно, отношеніе гидрата окиси цинка можно сравнить съ отношеніемъ гидрата окиси никкеля, у котораго образованіе новыхъ ионовъ замѣтно было по измѣненію цвѣта.

* Это допущеніе подтверждается тѣмъ, что цинковыя соли, особенно галлоидныя соединенія, даже въ сухомъ состояніи жадно соединяются съ амміакомъ, не разлагаясь имъ.

При прокаливаніи $Zn(OH)_2$ теряетъ воду и даетъ окись цинки ZnO , бѣлаго цвѣта. Это соединеніе получается накаливаніемъ металлическаго цинка на воздухѣ и такимъ путемъ готовится въ большихъ размѣрахъ, потому что употребляется, какъ краска, подъ именемъ *цинковыхъ бѣлалъ*.

Цинковыя бѣлала имѣютъ преимущества передъ свинцовыми, потому что менѣе ядовиты и остаются бѣлыми даже въ присутствіи свѣродорода (свинцовыя бѣлала темнѣютъ). Однако, свинцовыя бѣлала кроютъ гораздо лучше, такъ какъ у нихъ коэффициентъ преломленія значительно выше, чѣмъ у цинковыхъ, а потому ихъ предпочитаютъ еще во многихъ случаяхъ.

* Примѣненіе безцвѣтныхъ веществъ въ качествѣ бѣлыхъ красокъ основывается на томъ, что въ мелкихъ частичкахъ, изъ которыхъ состоитъ краска, свѣтъ много разъ преломляется и, въ концѣ-концовъ, сплошь отражается. Это полное отраженіе обуславливаетъ „кроющую способность“, т.-е. непрозрачность слоя. Изъ лучей, различно направленныхъ, въ прозрачномъ тѣлѣ тѣмъ больше отбрасывается въ силу полного отраженія, чѣмъ больше его коэффициентъ преломленія, такъ какъ въ той же самой мѣрѣ уменьшается область угла, въ которомъ еще возможно прохожденіе лучей свѣта. Поэтому достаточно соотвѣтственно болѣе тонкихъ слоевъ для отраженія всего падающаго свѣта.

Окись цинка на холоду—бѣлаго цвѣта, при накаливаніи желтого, но при охлажденіи снова принимаетъ бѣлый цвѣтъ. Это измѣненіе окраски не слѣдуетъ разсматривать, какъ признакъ перехода окиси цинка въ другое, можетъ быть, аллотропное состояніе, потому что оно наступаетъ не сразу, какъ это должно бы быть въ такомъ случаѣ, но постепенно. Оно зависитъ только отъ того, что области, въ которой окись цинка поглощаетъ лучи, при нагреваніи переходить изъ ультрафіолетовой части, гдѣ она находится при обыкновенной температурѣ, къ видимой фіолетовой части спектра. Это представляетъ весьма общее явленіе, что область поглощенія для лучей перемѣщается съ температурой въ такомъ смыслѣ. Бѣлыя вещества при накаливаніи становятся желтыми, оранжевыми (стр. 576) и красно-бурыми; напротивъ, синія и зеленныя вещества большей частью не испытываютъ замѣтнаго измѣненія цвѣта при нагреваніи.

Хлористый цинкъ, $ZnCl_2$ —бѣлая соль, легко растворимая, кипитъ при 730° , легко получается дѣйствіемъ соляной кислоты на цинкъ или окись цинка, сухимъ или мокрымъ путемъ. Водный растворъ при выпариваніи теряетъ соляную кислоту; перегонкой въ струѣ хлористаго водорода продуктъ можно снова освободить отъ кислорода точно такъ же, какъ и электролизомъ сплавленной соли, причемъ выдѣляющійся губчатый цинкъ дѣйствуетъ, какъ средство очищенія. Соль очень легко плавится въ прозрачную, сильно преломляющую жидкость.

Хлористый цинкъ служитъ средствомъ противъ разрушенія дерева микроорганизмами и грибами, напримѣръ, въ желѣзнодорожныхъ пиа-

лахъ. Далѣе, оль употребляется какъ пильное средство, для мягкаго припоя. Здѣсь оль дѣйствуетъ также благодаря своей способности растворять окислы металловъ (стр. 414).

Концентрированный растворъ хлористаго цинка растворяетъ много окиси цинка; изъ раствора кристаллизуется хлорокись цинка $Zn(OH)Cl$. Если растворъ очень концентрированъ, то все застываетъ въ твердую массу хлорокиси. Этимъ явленіемъ пользуются для приготовления замазки, растиранъ перодъ самымъ употребленіемъ широкообразный растворъ $ZnCl_2$ съ избыткомъ окиси цинка.

При разжиженіи раствора, содержащаго хлорокись цинка, водою выпадаетъ окись цинка. Такъ какъ почти всякій продажный хлористый цинкъ содержитъ хлорокись, потому что при выпариваніи терять часть соляной кислоты, то то же самое явленіе происходитъ, когда соль растворяется съ помутненіемъ или когда растворъ при разжиженіи водою осаждастъ бѣлый осадокъ.

Это образованіе основнаго осадка усиливается еще благодаря гидролитическому расщепленію хлористаго цинка въ растворѣ, которое довольно значительно при слабыхъ щелочныхъ свойствахъ гидрата окиси и можетъ быть узнано въ кислой реакціи всѣхъ растворовъ цинковыхъ солей.

Сѣрниокислый цинкъ (цинковый купоросъ), $ZnSO_4$, обыкновенно кристаллизуется съ $7H_2O$ въ ромбическихъ формахъ магнезійнаго сульфата, однако, можетъ, смотря по температурѣ, принимать и различное содержаніе воды, и другую форму кристалловъ. Это — безцвѣтный, легко растворимая въ водѣ соль; она получается дѣйствіемъ H_2SO_4 на цинкъ или окись цинка и находитъ примѣненіе въ промышленности и медицинѣ. Съ сульфатами калия и аммоніа образуетъ двойныя соли съ $6H_2O$.

Углекислый цинкъ, $ZnCO_3$, встрѣчается въ природѣ подъ названіемъ благороднаго галмеза и представляетъ весьма цѣнную руду цинка. $ZnCO_3$ кристаллизуется въ ромбоэдрахъ, изоморфныхъ съ известковымъ шпатомъ. Осажденіемъ водныхъ растворовъ цинковыхъ солей углекислыми щелочами получаются большей частью основныя карбонаты, какъ у магнезій, въ зависимости отъ температуры и отъ количества воды; при прокаливаніи переходятъ въ окись цинка. Для аналитическаго опредѣленія цинкъ осаждаютъ въ видѣ углекислаго цинка и затѣмъ извѣшиваютъ въ видѣ окиси.

Силикатъ цинка также встрѣчается въ природѣ подъ названіемъ обыкновеннаго галмеза; оль служить для полученія цинка.

Сѣрнистый цинкъ, ZnS , получается въ видѣ бѣлаго осадка при осажденіи цинковыхъ солей сѣрнистымъ аммоніемъ. Изъ числа болѣе извѣстныхъ тяжелыхъ металловъ, цинкъ представляетъ собой единственный, дающій сульфидъ бѣлаго цвѣта, что составляетъ хорошій аналитическій признакъ. Сѣрнистый цинкъ растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, причемъ выдѣляется сѣроводородъ. Реакція происходитъ аналогично сѣрнистому желѣзу (стр. 550), съ той только разницей, что сѣрнистый цинкъ, однако, растворимъ гораздо меньше. Отсюда происходитъ, что нейтральныя растворы $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$ осаждаются сѣроводородомъ; только когда довольно значительная часть соли превратится въ сѣрнистый цинкъ, концен-

трація водорода-іона досягаєть величини, которая препятствуетъ дальнейшему осажденію. Если съ самаго начала привести концентрацію H^+ къ этой величинѣ, прибавивши свободной H_2SO_4 или HCl , то съводородъ совсѣмъ не даетъ осадка. Дѣло въ томъ, что равновѣсіе зависитъ только отъ отношенія концентрацій въ растворѣ, а не отъ количества твердыхъ веществъ.

Если, съ другой стороны, поддерживать достаточно малую концентрацію H^+ , чтобы не достигалось равновѣсіе, то цинкъ можно осадить почти сплошь изъ кислаго раствора. Это дѣлается, какъ неоднократно указывалось, съ помощью какой-нибудь уксуснокислой соли; аніонъ $C_2H_3O_2^+$ захватываетъ образующійся H^+ и даетъ недиссоциировавшую $C_2H_4O_2$ и только очень малая часть H^+ избѣгаетъ такого связыванія.

* Если осаждаютъ цинкъ въ присутствіи Co и Ni изъ уксуснокислаго раствора, то сначала выпадаетъ бѣлый сѣрнистый цинкъ, а поздѣе черные осадки CoS и NiS . Такимъ путемъ легко узнать при анализѣ цинкъ въ присутствіи Co и Ni .

Въ природѣ сѣрнистый цинкъ встрѣчается въ видѣ желтыхъ, бурныхъ или черныхъ массъ и называется *цинковой обманкой* или просто обманкой. Руда имѣетъ важное значеніе; обжиганіемъ удаляютъ сѣру и полученную окись возстановляютъ углемъ. При обжиганіи процессъ происходитъ по уравненію $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$. Сѣрнистый газъ перерабатывается на сѣрную кислоту; это дѣлается не только изъ экономіи, но и для того, чтобы сѣрнистый газъ не распространялся въ воздухѣ и не производилъ губительнаго вліянія на растительность.

Кадмій. Этотъ элементъ, весьма сходный съ цинкомъ, встрѣчается въ природѣ сравнительно мало, какъ спутникъ цинка, и, какъ болѣе летучій, собирается въ первыхъ потокахъ при выработкѣ цинка. Это—металлъ синевато-бѣлаго цвѣта, почти такой же мягкій, какъ свинецъ; онъ плавится при 320° и кипитъ 770° . Плотность парадаетъ нормальный вѣсъ, равный соединительному $Cd = 112$; следовательно, подобно цинку, въ видѣ пара элементъ имѣетъ формулу Cd .

Кадмій даетъ только одинъ элементарный іонъ, Cd^{++} . Металлъ растворяется лишь очень медленно въ разведенныхъ кислотахъ съ образованіемъ іона. Cd -іонъ безцвѣтенъ и дѣйствуетъ на организмы, высшіе и низшіе, какъ довольно сильный ядъ. Теплота образованія іона изъ металла равняется $77J(18K)$.

Соли кадмія въ водныхъ растворахъ отличаются отъ соответствующихъ солей другихъ двузначныхъ катионовъ значительно меньшей диссоциацией на іоны. Это особенно замѣтно у галонидныхъ солей.

Изъ водныхъ растворовъ Cd -солей ѣдкія щелочи осаждаютъ бѣлый гидратъ окиси кадмія, нерастворимый въ избыткѣ щелочи. Это соответствуетъ общему повышенію основныхъ свойствъ съ увеличеніемъ соединительнаго вѣса у сходныхъ элементовъ. Въ избыткѣ амміака гидратъ растворяется; въ растворѣ оказываются комплексные амміачно-кадміевы іоны $Cd(NH_3)_4^{++}$.

Накаливаніемъ гидрата или сжиганіемъ металла на воздухѣ получаютъ окись кадмія въ видѣ бурого порошка, легко растворимаго въ кислотахъ съ образованіемъ солей кадмія.

Изъ солей можно назвать сульфатъ, который еще обнаруживаетъ некоторое сходство съ сульфатами ряда магний, но вмѣстѣ съ тѣмъ и значительныя отличія; такъ, при обыкновенной температурѣ кристаллизуется по формулѣ $3(CdSO_4) \cdot 8H_2O$, для которой неизвѣстно примѣра у настоящихъ „купоросовъ“. Также образование типической двойной соли съ сульфатомъ калия или аммонія происходитъ не совсемъ легко.

Въ водѣ сульфатъ растворяется легко; температура только очень мало вліяетъ на растворимость соли съ $8/3 H_2O$; сульфатъ употребляется въ медицинѣ и примѣняется для приготовления электрическихъ „нормальныхъ элементовъ“.

Галогидныя соединения кадмія особенно ясно показываютъ вышеупомянутую особенность малой диссоціаціи въ водномъ растворѣ; изъ трехъ соединений хлористый кадмій диссоциируетъ больше, а іодистый меньше всѣхъ. Последняя соль представляетъ перламутровыя кристаллическія пластинки, растворимыя въ спирту, и, благодаря этому свойству, примѣняется въ фотографіи, какъ іодистая соль.

* Можно наглядно показать слабую диссоціацію іодистаго кадмія слѣдующимъ опытомъ. Гидратъ окиси кадмія, смѣшанный съ водою и лакмусомъ или фенолфталеиномъ, не показываетъ щелочной реакціи, потому что $Cd(OH)_2$ слишкомъ мало растворимъ; то же самое наблюдается, если, вмѣсто воды, взять нитратъ или сульфатъ калия; но если взять нейтральный растворъ іодистаго калия, то при взбалтываніи съ $Cd(OH)_2$ получается сейчасъ же сильная основная реакція. Дѣло въ томъ, что переходящій въ растворъ изъ гидрата окиси кадмія Cd превращается наличнымъ J' въ недиссоциированный CdJ_2 . Слѣдовательно, должно растворяться новое количество гидрата окиси кадмія и такъ дальѣ, пока не получится равновѣсіе. При этомъ въ остаткѣ остается OH' изъ гидрата окиси кадмія вмѣстѣ съ K' изъ іодистаго калия, и растворъ долженъ показывать реакцію гидроксила-іона, т. е. основную. Уравненіе: $Cd(OH)_2 + 2J' = CdJ_2 + 2OH'$.

Сѣрнистый кадмій, CdS , получается при пропусканіи H_2S въ нейтральную соль кадмія, въ видѣ красиваго желтаго осадка. При подкисленіи раствора все-таки происходитъ осадокъ, и нужно весьма значительное количество кислоты, чтобы не получался осадокъ отъ сѣроводорода. Здѣсь устанавливаются такія же равновѣсія, какія были описаны у цинка (стр. 593), только для равновѣсія требуется несравненно большая концентрація H' , чѣмъ у цинка.

* Если мы имѣемъ растворъ, въ которомъ только что получился осадокъ сѣрнистаго кадмія, и прибавимъ къ нему іодистаго калия (или вообще соли, содержащей J'), то сейчасъ же сѣрнистый кадмій переходитъ въ растворъ. Это опять происходитъ отъ того, что, вслѣдствіе образованія недиссоциированнаго іодистаго кадмія, Cd исчезаетъ изъ раствора и долженъ возмѣщаться новымъ раствореніемъ осадка.

Сѣрнистый кадмій, благодаря чистому желтому цвѣту, употребляется, какъ краска, подъ названіемъ просто „кадмій“, потому что другими соединениями Cd не пользуются.

* Амальгама кадмія употребляется зубными врачами, въ качествѣ пломбы, потому что свѣжеприготовленная она мягка и можетъ лѣ-

питься, но скоро застываетъ въ связную твердую массу. Это основывается на томъ, что соединеніе двухъ металловъ представляетъ при обыкновенной температурѣ твердое кристаллическое вещество, которое легко можетъ переохладиться. Въ мягкой массѣ мы имѣемъ, слѣдовательно, переохлажденную жидкую амальгаму; разъ началась кристаллизациа, она идетъ черезъ всю массу, которая при этомъ принимаетъ твердое состояніе.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ВТОРАЯ.

МѢДЬ.

Общая свѣдѣнія. Между металлами новой группы мѣди и металлами прежнихъ группъ существуютъ разнообразныя соотношенія родства. Благодаря тому обстоятельству, что большинство тяжелыхъ металловъ можетъ образовывать нѣсколько рядовъ соединеній, т. е. юны неодинаковой значности, ихъ взаимныя отношенія настолько переплетаются и скрепляются, что не позволяютъ установить простой рядъ элементовъ, въ которомъ наиболѣе близкіе стояли бы всегда рядомъ другъ съ другомъ. Напротивъ, слѣдя за однимъ изъ выѣющихся рядовъ, приходится прерывать другіе, потому что совокупность этихъ взаимныхъ соотношеній можно представить не въ видѣ одной линіи, но въ видѣ развѣтвленнаго потока или, можетъ быть, еще лучше, въ видѣ системы кровеносныхъ сосудовъ съ анастомозами.

Такъ, въ мѣди мы находимъ элементъ, въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ родственныи съ элементами ряда магніи и желѣза, тогда какъ другія соединенія показываютъ тѣсную связь съ серебромъ и ртутью. Такая многозначность встрѣчалась намъ уже не разъ, напримѣръ, при желѣзѣ, а также при марганцѣ; она указываетъ на то, что систематика химическихъ элементовъ невозможна по простой схемѣ, потому что всеобъемлющая систематика необходимо должна заключать въ себѣ все существующія отношенія и имѣть форму, которая въ достаточной мѣрѣ выражаетъ эти разнообразія. До сихъ поръ не удалось удовлетворительно разрѣшить эту задачу и мы должны пока помогать себѣ, отдѣльно указывая въ каждомъ данномъ случаѣ различныя имѣющіяся родства.

Мѣдь. Изъ разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ тяжелыхъ металловъ мѣдь представляетъ первый, встрѣчающійся въ значительныхъ количествахъ въ свободномъ состояніи на земной поверхности, а потому вмѣстѣ съ серебромъ и золотомъ она принадлежитъ къ числу наиболѣе давно извѣстныхъ металлическихъ элементовъ. Отъ всѣхъ остальныхъ элементовъ она отличается своимъ ярко-краснымъ цвѣтомъ, который, впрочемъ, виденъ только на свѣжихъ разрывахъ. Уже въ очень короткое время они покрываются темными налетами кислородныхъ или сѣрнистыхъ соединеній, которые хотя не уничтожаютъ металлическаго блеска, но превращаютъ розово-красный цвѣтъ чистаго металла въ буро-красный, который обыкновенно называютъ мѣдно-краснымъ.

Мѣдь плавится при 1050° , плотность ея 8,9 и при обыкновенной температурѣ это — тѣлчій металл, который можетъ принимать формы отъ механической обработки и хорошо противостоитъ вліяніямъ воздуха и влажности. Хотя при продолжительномъ пребываніи во влажномъ воздухѣ она покрывается слоемъ кислородныхъ соединений, однако, этотъ слой остается очень тонкимъ и дѣйствительно защищаетъ лежащій подъ нимъ металл. При красномъ каленіи мѣдь довольно быстро соединяется съ кислородомъ въ черную крупкую окись, которая легко отслаивается и предоставляетъ лежащій подъ ней металлъ дальѣйшему измѣненію.

Благодаря химической устойчивости, прекраснымъ механическимъ свойствамъ и высокой точкѣ плавленія, мѣдь находятъ разностороннее примѣненіе для разнаго рода аппаратовъ. Дальѣйшая, весьма широкая область примѣненія мѣди обуславливается ея значительной проводимостью электрическаго тока. Въ этомъ отношеніи она стоитъ выше мѣхъ доступныхъ металловъ (только серебро превосходитъ ее), а потому болѣе всего употребляется въ электротехникѣ. Для этой цѣли она должна быть очень чиста, такъ какъ уже совершенно незначительныя количества постороннихъ металловъ сильно понижаютъ проводящую способность мѣди.

Кромѣ чистой формы мѣди находятъ широкое примѣненіе еще ея сплавы. Латунь упоминалась ранѣе, другіе будутъ указаны позднѣе.

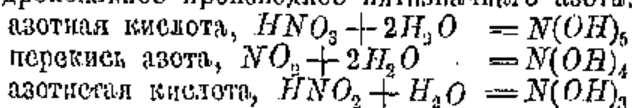
Соединительный вѣсъ мѣди $Si = 63,6$.

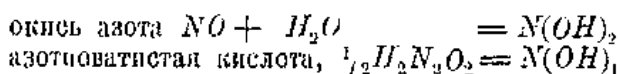
Іоны мѣди. Мѣдь даетъ два элементарныхъ іоновъ, однозначный Si и двузначный Si^{++} . Второй примыкаетъ къ прежде описаннымъ двузначнымъ іонамъ, первый же принадлежитъ новому типу. Сначала слѣдуетъ описать двузначный, какъ встрѣчающійся гораздо чаще и какъ болѣе извѣстный.

Іонъ Si^{++} получается изъ металлической мѣди далеко не такъ легко, какъ іоны до сихъ поръ разсмотрѣнныхъ металловъ. Разведенныя кислоты безъ кислорода воздуха не оказываютъ замѣтнаго дѣйствія на металлическую мѣдь, и только азотная или концентрированная горячая сѣрная кислота растворяютъ ее, причѣмъ выделяется не водородъ, а продукты восстановленія соответствующихъ кислотъ. Напротивъ, водородъ дѣйствуетъ на растворы солей мѣди въ обратномъ смыслѣ и выделяетъ изъ нихъ мѣдь съ одновременнымъ образованіемъ свободной кислоты.

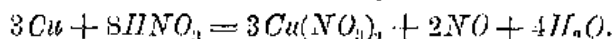
* При обыкновенныхъ условіяхъ реакція совершается такъ медленно, что ее нельзя обнаружить. Если же ускорять дѣйствіе водорода какимъ-нибудь катализаторомъ, напримеръ, платиной, то она протекаетъ замѣтнымъ образомъ.

* Растворенію металловъ въ азотной кислотѣ совершается съ одновременнымъ восстановленіемъ части кислоты. Процессъ можно смести къ схемѣ, указанной на стр. 570, если написать азотную кислоту, какъ гидроксилное производное пятизначнаго азота. Имѣемъ рядъ:

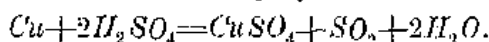




Смотря по тому, въ какой изъ низшихъ членовъ азотная кислота переходить, дѣйствующая окислительно, она можетъ приводить въ дѣйствіе отъ одной до четырехъ окислительныхъ единицъ, и сообразно съ этимъ можно писать уравненіе. Допустимъ, что нужно выразить, напримѣръ, окисленіе мѣди въ іонъ Cu^{++} съ образованіемъ окиса азота (эта реакція преобладаетъ при дѣйствіи азотной кислоты на мѣдь), тогда оказывается слѣдующее. Каждый моль мѣди требуетъ двѣ единицы для перехода въ Cu^{++} , а одинъ моль азотной кислоты отдаетъ три единицы. Значить, нужно дѣйствовать двумя молями азотной кислоты на три моля мѣди. Но три моля мѣди требуютъ затѣмъ шесть молей азотной кислоты для превращенія въ нейтральный нитратъ; поэтому въ совокупности восемь молей азотной кислоты дѣйствуютъ на три моля мѣди:



* Подобно этому, серная кислота при своемъ переходѣ въ сернистую отдаетъ двѣ окислительныхъ единицы, которыми какъ разъ можно одинъ моль мѣди превратить въ Cu^{++} . Другой моль кислоты служитъ для образованія соли, такъ что въ результатѣ имѣемъ:



Іонъ окиса мѣди въ растворахъ—синь-зеленаго цвѣта. Если соль мѣди показываетъ какую-нибудь иную окраску, значить, гидросоціированная часть соли съ своей стороны имѣетъ цвѣтъ. Въ самомъ дѣлѣ это такъ и бываетъ.

Для высшихъ организмовъ іонъ Cu^{++} —довольно сильный ядъ, тогда какъ, напримѣръ, плѣсневые грибы могутъ развиваться въ присутствіи мѣдныхъ солей.

Теплота образованія іона изъ металла составляетъ—66 \mathcal{L} (—15,7 K), такъ что она имѣетъ отрицательное значеніе, тогда какъ у разсмотрѣнныхъ до сихъ поръ металлическихъ катионовъ—положительное. Съ этимъ связаны трудность образованія іона изъ металла и легкость обратнаго перехода, что наблюдается у мѣди.

Гидратъ окиса мѣди. Изъ растворовъ солей мѣди сильныя основанія осаждаютъ *нитратъ окиса мѣди*, $Cu(OH)_2$, голубой осадокъ, который при продолжительномъ сохраненіи въ растворѣ, быстрѣе при нагреваніи, становится темно-бурнымъ, потому что теряетъ воду и переходитъ въ окисъ мѣди CuO . Понятно является вопросъ, какъ можетъ вещество терять воду, если оно лежитъ подъ водой и, слѣдовательно, имѣетъ въ распоряженіи сколько угодно воды? Дѣло въ томъ, что гидратъ окиса мѣди вообще непрочное соединеніе при обыкновенной и повышенной температурѣ, но только въ силу закона первоначальнаго образованія неустойчивыхъ формъ получается раньше, чѣмъ устойчивая при этихъ условіяхъ форма: окисъ мѣди и вода.

Въ щелочахъ гидратъ окиса мѣди не растворяется, развѣ только при очень высокихъ концентраціяхъ растворителя, да и то въ очень

маломъ количествѣ). Амміакъ также осаждаетъ мѣдныя соли, образуя гидратъ окиси; избытокъ NH_3 снова растворяетъ осадокъ и при этомъ жидкость окрашивается въ темно-синій цвѣтъ васильковъ; значить, образуется новый іонъ. Дѣйствительно, изъ темно-синихъ растворовъ можно добыть твердыя соли, содержащія катионъ $Cu(NH_3)_4^{++}$.

Гидратъ окиси мѣди—слабое основаніе и притомъ наиболѣе слабое среди гидратовъ окисей двузначныхъ іоновъ. Это сказывается въ ясномъ гидролизѣ его солей, въ силу котораго растворы солей съ сильными кислотами все измѣняютъ кислую реакцію. Мѣдныя соли слабыхъ кислот обнаруживаютъ явленія разложенія; нѣкоторыя, напримѣръ, углекислая, въ нормальномъ состояніи совсѣмъ не получаютъ, но извѣстны только основныя соли.

Окись мѣди, помимо разложенія солей мѣди, получается также прямымъ окисленіемъ мѣди на воздухѣ при началѣ краснаго каленія. При этомъ сперва образуется закись мѣди, ангидридъ гидрата закиси мѣди, однако, и она при указанныхъ условіяхъ переходитъ въ окись мѣди.

Водородомъ окись мѣди легко восстанавливается до металла съ образованіемъ воды. Было уже указано, что этой реакціей воспользовались, чтобы опредѣлить отношеніе въ соединеніи водорода и кислорода, т. е. въ водѣ. Та же самая легкая восстанавливаемость обуславливаетъ примѣненіе окиси мѣди въ органическомъ элементарномъ анализѣ. Анализируемое вещество сжигаютъ съ избыткомъ окиси мѣди, выпадаютъ смѣсь въ трубку и накалываютъ, присоединивши поглотительные аппараты для воды (хлористый кальцій) и для углекислаго газа (жидкій натръ или кали). На счетъ кислорода окиси мѣди углеродъ органическаго соединенія сжораетъ въ CO_2 , а водородъ—въ H_2O . Эти продукты улавливаются и взвѣшиваются; они даютъ содержаніе C и H въ органическомъ веществѣ, если вѣсего извѣстны.

Имѣющійся азотъ при этомъ выдѣляется въ свободномъ видѣ и можетъ быть также опредѣленъ, если его собрать и измѣрить.

Двухлористая мѣдь, безводная соль, $CuCl_2$, получается при окисленіи мѣди въ тощѣ хлора въ видѣ желто-бураго порошка, который въ безводныхъ растворителяхъ даетъ темно-желтое окрашиваніе, тогда какъ, водные растворы, смотря по концентраціи, имѣютъ синій или зеленый цвѣтъ. Изъ раствора кристаллизуется соль съ $2H_2O$ въ кристаллахъ, которые, благодаря приставшему маточному раствору, кажутся зелеными, въ чистомъ же состояніи ярко-синяго цвѣта. Водная соль, при нагреваніи съ водой термнетъ соляную кислоту, какъ и многіе хлористые металлы этой группы, причемъ переходитъ въ хлорокись. То же превращеніе испытываетъ и безводная соль при нагреваніи въ кислородѣ; вмѣстѣ съ тѣмъ выдѣляется хлоръ: $4CuCl_2 + O_2 = 2Cu_2OCl_2 + 2Cl_2$. При дѣйствіи хлористаго водорода хлорокись снова переходитъ въ двухлористую мѣдь: $Cu_2OCl_2 + 2HCl = 2CuCl_2 + H_2O$. Этой реакціей пользуются для полученія хлора; каталитическое ускореніе окисленія хлористаго водорода свободнымъ кислородомъ воздуха подъ влияніемъ солей мѣди (стр. 163) сводится къ этимъ двумъ попеременно дѣйствующимъ процессамъ въ смѣси кислорода и хлористаго водорода; однако, такому взгляду пока еще не имѣется экспериментальнаго обоснованія.

Концентрированные водные растворы двухлористой мѣди зеленого цвѣта; отъ прибавленія дымящей соляной кислоты получается желто-бурая жидкость; послѣдняя окраска принадлежитъ собственно недиссоциированной соли $CuCl_2$, диссоціація которой отъ избытка хлора-іона понижается почти до нуля. Пока еще въ концентрированныхъ растворахъ присутствуютъ значительныя количества недиссоциированной соли, получается смѣшанный цвѣтъ желтаго отъ двухлористой мѣди и синяго отъ Cu^{++} . Очень слабыя растворы, въ которыхъ преобладаетъ іонъ, имѣютъ синій цвѣтъ іона. При нагреваніи диссоціація понижается; къ тому же становится интенсивнѣе (стр. 591) желтый цвѣтъ недиссоциированной соли, такъ что, вслѣдствіе этого, и растворы имѣютъ свой цвѣтъ въ зеленый. Если растворомъ двухлористой мѣди писать на бумагѣ, то буквы при нагреваніи становятся желтыми, вслѣдствіе образованія сильно окрашенной безводной соли, а при охлажденіи онѣ снова исчезаютъ, вслѣдствіе притягиванія влаги и образованія блѣдно-голубой водной соли. Такимъ образомъ, и этой солью можно пользоваться, какъ „симпатическими чернилами“ (стр. 582), только при этомъ нельзя употреблять стального пера, потому что желѣзо осаждается изъ хлористой мѣди металлическую мѣдь.

Двухлористая мѣдь, теряя хлоръ, легко образуетъ хлорокись мѣди различнаго состава въ зависимости отъ температуры. Наибольше характерное соединеніе — $Cu_2Cl(OH)_3$, встрѣчающееся въ природѣ въ формѣ *атакамита*, а также легко образующееся при дѣйствіи на мѣдь хлористыхъ соединеній, воды и кислорода. Это — ярко-зеленые ромбической системы кристаллы, мало растворимые въ водѣ. Въ кислотахъ и аммиакѣ растворяются легко, какъ и безъ того можно предполагать на основаніи ихъ состава.

Сѣрнокислая мѣдь. Окисленіемъ природныхъ сѣрнистыхъ соединеній мѣди получается въ широкихъ размѣрахъ сѣрнокислая мѣдь или мѣдный купоросъ, $CuSO_4$. Эта соль кристаллизуется съ $5H_2O$ въ триклиническихъ кристаллахъ синяго цвѣта и по своимъ свойствамъ примыкаетъ къ другимъ „купоросамъ“. Смотри по температурѣ, она поглощаетъ иныя количества кристаллизаціонной воды и принимаетъ формы, встрѣчающіяся у другихъ сульфатовъ двухзначныхъ металловъ (ср. стр. 542). Кристаллизуется также съ сульфатами калия и аммонія въ видѣ двойныхъ солей съ $6H_2O$. Кристаллизаціонная вода выдѣляется довольно легко, причемъ сначала остается соль съ $1H_2O$, которая труднѣе отдаетъ воду. Безводный сульфатъ грязно-бѣлаго цвѣта, на воздухѣ, поглощая воду, снова синѣетъ. Безводнымъ мѣднымъ купоросомъ пользуются иногда, какъ сушильнымъ средствомъ, въ особенности для жидкостей, такъ какъ удобно наблюдать результатъ высушиванія, благодаря постоянной прибавляемыхъ порціи купороса.

При электролизѣ раствора мѣднаго купороса выдѣляется металлическая мѣдь въ видѣ плотнаго слоя, осаждающагося на катодѣ. Такъ какъ у мѣди особенно легко получить хорошее осажденіе (стр. 585), то этимъ процессомъ пользуются не только для покрыванія мѣдью другихъ предметовъ, но и для полученія мѣдныхъ формъ предметовъ и такимъ образомъ осуществляется въ некоторомъ родѣ холодная отливка

металла. Осадок крайне вѣрно передаетъ все формы катода и когда достигаетъ известной толщины, можетъ быть снятъ въ видѣ сплошной массы. Поэтому имъ пользуются особенно для изготовленія типографскихъ клише. Сначала они вырѣзаются на деревѣ, а затѣмъ въ нихъ дѣлается снимокъ съ помощью нагрѣтаго каучука или очень легкоплавкаго металла (ср. висмутъ); послѣ этого снятая форма употребляется въ качествѣ катода тока, пропускаемаго черезъ растворъ мѣднаго купороса. Аноды—изъ мѣди для того, чтобы въ растворѣ не измѣнялось содержаніе мѣди (стр. 585). Непроводящія формы, изъ каучука или гилса, покрываются проводящимъ слоемъ, напримѣръ, натираются графитомъ.

Тѣмъ же самымъ процессомъ пользуются также для очищенія нечистой мѣди; при этомъ анодомъ служатъ нечистая мѣдь, катодомъ

тонкій листъ чистой мѣди, на которомъ если работаютъ токомъ малаго напряженія, осаждается очень чистая мѣдь, потому что примѣси или не растворяются и падаютъ на дно (анодная грязь), или же не выдѣляются на катодѣ (железо) и должны быть удалены изъ раствора по мѣрѣ накопленія. Такимъ именно путемъ обрабатывается мѣдь для электрическихъ цѣлей, такъ какъ здѣсь требуется весьма чистая мѣдь.

Ради экономіи можно не производить спеціальнаго тока, если приспособить выдѣленіе мѣди, какъ частную реакцію, въ гальванической цѣпи. Въ самомъ дѣлѣ, электрическое осажденіе мѣди, *гальванопластика*, было открыто благодаря тому, что мѣдный купоросъ употребляли, какъ окислитель въ гальванической цѣпи, и при этомъ наблюдали, что въ осаждающемся металлѣ отчетливо передается форма катода.

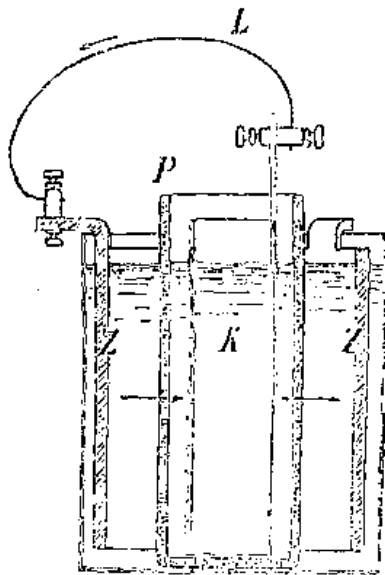


Рис. 114.

Такая цѣпь изображена на рис. 114. *K* — мѣдный катодъ, *P* — пористый цилиндръ изъ обожженной глины, который пропускаетъ токъ, но задерживаетъ смѣшаніе жидкостей, *Z* — аноды изъ металлическаго цинка. *K* помещенъ въ растворъ мѣднаго купороса, *Zn* въ растворъ цинковаго купороса. Если *K* и *Zn* соединить металлическимъ проводникомъ *L*, то на *K* происходитъ осажденіе мѣди, тогда какъ одновременно растворится эквивалентное количество цинка изъ *Z*. Черезъ *L* во время этого процесса по направленію, указанному стрѣлкой, проходитъ электрический токъ, который легко обнаружить и измѣрить, если включить измѣритель тока.

Итакъ, химическій процессъ состоитъ въ томъ, что изъ сульфата мѣди выдѣляется металлическая мѣдь, а цинкъ растворяется въ сульфатъ цинка. Уравненіе іоновъ выражается: $Cu^{++} + SO_4^{--} + Zn = Cu +$

+ Zn'' + SO_4'' . Если отбросить съ обычныхъ сторонъ неизмѣняющіеся іоны SO_4'' , то получается $Cu'' + Zn = Cu + Zn''$. Такимъ образомъ, процессъ просто состоитъ въ томъ, что мѣдь и цинкъ обмѣниваются ролю іоновъ, или, такъ какъ состояніе іоновъ опредѣляется положительнымъ зарядомъ электричества, то это значитъ, что мѣдь-іонъ отдаетъ свой зарядъ цинку, который, вслѣдствіе этого, переходитъ въ цинкъ-іонъ, а мѣдь выдѣляется въ металлическомъ видѣ.

Если цинкъ помѣстить въ растворъ мѣднаго купорося, то сейчасъ же наступаетъ этотъ процессъ: мѣдь осаждается, а цинкъ растворяется. Но черезъ это нельзя получить электрическаго тока, потому что здѣсь передача зарядовъ совершается повсюду внутри жидкостей, такъ что невозможно уловить и направить электрическаго движеніе. Въ аппаратѣ, изображенномъ на рис. 114 и называемомъ по имени изобрѣтателя элементомъ Даніеля, напротивъ, раствореніе цинка и осажденіе мѣди происходятъ въ различныхъ мѣстахъ и эти процессы возможны лишь въ томъ случаѣ, если, съ одной стороны, черезъ жидкость, съ другой, — черезъ проводникъ L происходитъ требуемое уравновѣженіе электричества.

Гальваническія пары. Для наступленія процесса, которымъ воспроизводится въ элементѣ Даніеля электрическій токъ, очевидно, основная реакція элемента должна совершаться и безъ указаннаго аппарата, такъ какъ иначе нѣтъ причины, которая могла бы приводить въ движеніе весь процессъ. Но, какъ мы знаемъ, сами собой совершаются только такіе процессы, при которыхъ получается свободная энергія; поэтому гальваническая пара представляетъ аппаратъ, въ которомъ свободная химическая энергія превращается въ электрическую.

Слѣдовательно, можно будетъ по образцу Даніелевской пары составить различныя другія, замѣнивъ цинкъ и мѣдь другими металлами, которые комбинируются вмѣстѣ съ растворами ихъ солей. Въ самомъ дѣлѣ это возможно; изъ каждой комбинаціи получается пара, въ которой одинъ изъ металловъ возстановляется изъ соли и выдѣляется въ металлическомъ видѣ, а другой окисляется, т.-е. растворяется въ видѣ іона. Какой изъ двухъ соединенныхъ металловъ получить ту или другую роль, опредѣляется простымъ опытомъ, если помѣстить одинъ металлъ въ растворъ другого, и обратно: тогда одинъ изъ металловъ будетъ осаждать другой изъ его раствора, между тѣмъ какъ другой металлъ не замѣняетъ растворъ перваго металла. Осаждающій металлъ всегда является анодомъ, который растворяется въ парѣ, какъ это бываетъ и при непосредственномъ опытѣ, а осаждаемый металлъ — катодомъ, потому что въ парѣ онъ осаждается точно такъ же, какъ и при непосредственномъ воздѣйствіи. При этомъ оказывается, что данный металлъ можетъ дѣйствовать и какъ осаждающій, и какъ осаждаемый; каждый выдѣляетъ мѣдь изъ растворовъ мѣди, но выдѣляется въ металлическомъ видѣ изъ своихъ солей цинкомъ.

Законоу, управляющій этими явленіями, говоритъ: *все металлы можно расположить въ одинъ рядъ такимъ образомъ, что каждый изъ нихъ осаждаетъ водные растворы всѣхъ послѣдующихъ metalloвъ, но осаждается каждымъ изъ предыдущихъ.* Благодаря сейчасъ указанной

связи съ электричествомъ, этотъ рядъ называется *рядомъ напряженія металловъ*.

Электрическое напряженіе. Работа, производимая электрическимъ токомъ, зависитъ не только отъ силы тока или количества электричества, протекающаго въ единицу времени черезъ поперечное сѣченіе проводника, но еще и отъ другой величины, которая называется *напряженіемъ* и единица которой, разъ навсегда установленная, есть *вольтъ*. Такъ, электрическая лампочка накаливанія, питаемая токомъ въ 1 амперъ (стр. 191) при напряженіи въ 50 вольтъ, дастъ столько же свѣта, какъ и лампочка, которая при 10 вольтахъ расходуетъ силу тока въ 5 амперъ, тогда какъ при напряженіи въ 200 вольтъ то же самое дѣйствіе производятъ уже сила тока въ 0,25 амперъ.

На этомъ примѣрѣ сейчасъ же видно, что электрическая работа тока измѣряется *произведеніемъ силы тока на напряженіе*. Это отношеніе имѣетъ большое сходство съ дѣйствіемъ работы падающей водяной массы; оно также зависитъ отъ количества воды и отъ высоты паденія, и однимъ и тѣмъ же количествомъ воды можно произвести тѣмъ большую работу, чѣмъ больше разность высотъ, съ которой падаетъ вода. *Количеству воды* соответствуетъ величина, названная *количествомъ электричества*, и по закону Фарадея (стр. 190) она можетъ измѣряться количествомъ электролитически выдѣлившихся веществъ, если въ цѣпь включить приборъ для электролиза. *Высоты паденія* отвѣчаетъ некоторое свойство электрической энергіи, названное *напряженіемъ*. Произведеніе вольта и ампера, представляющее произведенію въ секунду работу (потому что амперъ—единица работы въ секунду), называется *ваттомъ*. Ваттъ равенъ работѣ 10^7 эрговъ (стр. 23) въ секунду, т. е. той работѣ, которую производитъ водопадъ, дающій паденіе 100 гр. воды въ секунду съ высоты 1 метра; такимъ образомъ, это—довольно малая величина. Поэтому въ технику обыкновенно разсчетъ ведется на киловатты (равняется 10^{10} эрговъ въ секунду).

Напряженіе паръ. Представимъ себѣ различныя гальваническія пары, построенныя вродѣ Даниелевской, въ которыхъ употреблены, съ одной стороны, всегда цинкъ, а съ другой—разные металлы, на примѣръ, кадмій, мѣдь и серебро въ растворахъ ихъ солей; каждая изъ этихъ паръ будетъ давать токъ и производить работу. При этомъ цинкъ будетъ растворяться, а другой металлъ осаждаться. Если каждую изъ этихъ паръ заставить работать до тѣхъ поръ, пока въ ней не растворится определенное количество цинка, на примѣръ, одинъ моль, то работы различныхъ паръ должны быть различны, потому что не одинакова освобождающаяся химическая энергія. Больше всего она будетъ въ парѣ цинкъ-серебро, меньше всего—въ парѣ цинкъ-кадмій; дѣло въ томъ, что изъ трехъ металловъ серебро возстановляется наиболѣе легко, а кадмій—наиболѣе трудно, а потому для тока въ серебряной парѣ будетъ оставаться наибольшее количество отъ той работы, которую можетъ производить цинкъ при переходѣ въ Zn^{+2} ионъ, въ кадміевой же парѣ—наименьшее.

Но количества электричества, которыя затрачиваются для тока при раствореніи равныхъ количествъ цинка въ различныхъ парахъ,

повсюду одинаковы, такъ какъ, по закону Фарадея, съ равными количествами цинка должны перемѣщаться равныя количества электричества, независимо отъ того, чтѣ изъ остальныхъ производятъ токъ. Такъ какъ работы въ цѣлахъ по необходимости различны, то эти различія выражаются другимъ факторомъ электрической работы, т. е. *напряженія* этихъ паръ должны быть различны. То же самое даетъ измѣреніе; составляя такія пары и измѣряя ихъ напряженіе вольтметромъ (приборъ, который позволяетъ непосредственно по стрѣлкѣ отсчитывать напряженіе), получаемъ слѣдующія величины:

Серебро-цинкъ	1,57 вольтъ
Мѣдь-цинкъ	1,10 „
Кадмій-цинкъ	0,35 „

Предшествующія соображенія можно расширить. По закону Фарадея, количества перемѣщающаго электричества равны не только для равныхъ количествъ цинка, но и для эквивалентныхъ количествъ какихъ угодно іоновъ (стр. 192). Поэтому напряженіе паръ является всюду мѣриломъ химической и электрической работоспособности или мѣриломъ свободной энергіи химической реакціи, совершающейся въ парѣ. Измѣреніе электрическаго напряженія дѣйствительно до сихъ поръ является самымъ плодотворнымъ средствомъ для опредѣленія этихъ важныхъ и не легко поддающихся измѣренію величинъ.

Если составить какую-нибудь пару изъ названныхъ трехъ металловъ и другія возможныя пары, то получаютъ слѣдующія величины ихъ напряженій:

Серебро-мѣдь	0,47 вольтъ
Серебро-кадмій	1,22 „
Мѣдь-кадмій	0,75 „

При сравненіи этихъ величинъ съ прежними оказывается, что напряженіе пары серебро-цинкъ равно суммѣ напряженій серебро-мѣдь плюсъ мѣдь-цинкъ или серебро-кадмій плюсъ кадмій-цинкъ и т. д. Если сопоставить значенія:

Серебро	= 1,57 вольтъ
Мѣдь	= 1,10 „
Кадмій	= 0,35 „
Цинкъ	= 0,00 „

то находимъ, что напряженіе всякой пары, составленной изъ этихъ металловъ, равняется разности соответственныхъ величинъ. Поэтому эти величины можно обозначить, какъ напряженія отдѣльныхъ металловъ, причемъ, разумеется, исходная точка счисленія, цинкъ = 0, выбрана произвольно. Но это не вліяетъ на результатъ, потому что если приравнять къ нулю какой-нибудь другой металлъ и вычислить соответствующія величины напряженія, принимая во вниманіе ихъ знаки, то получимъ опять рядъ, который показываетъ одинаковыя разности между отдѣльными членами, т. е. выражаетъ то же самое, что и первый рядъ.

Этотъ рядъ есть численное выраженіе ряда напряженія (стр. 602) и выраженіе одного фундаментальнаго свойства металловъ.

Величины зависят от температуры; однако, они не очень сильно изменяются в пределах исследованных температур; впрочем, наши сведения относительно этого еще довольно скудны.

Воле полный ряд напряжений представлен в прилагаемой таблице. Здесь нулевая точка считается не от цинка, а взят была другой нуль, который выражает действительное изменение свободной энергии при переходе из металлического состояния в состояние ионов. Какъ получить этот нуль, этого мы не можем сказать, и это не имеет даже значения, потому что для насъ важны разности, которая не зависит от нулевой точки.

Цезій	—	Олово	—
Рубидій	—	Свинецъ	— 0,16 вольтъ
Калий	—	Водородъ	— 0,25 „
Натрій	—	Сурьма	—
Магній	+ 1,24 вольтъ	Висмутъ	—
Алюминій	1,03 „	Мышьякъ	—
Марганецъ	0,82 „	Мѣдь	— 0,50 „
Цинкъ	0,51 „	Ртуть	— 1,03 „
Кадмій	0,16 „	Серебро	— 1,06 „
Талій	0,11 „	Никкель	— 1,07 „
Железо	0,09 „	Платина	—
Кобальтъ	— 0,02 „	Золото	—
Никкель	— 0,02 „		

Если не указаны числа, то это значитъ, что известно только положеніе въ ряду, а не численное значеніе напряженія.

Азотнокислая мѣдь—кристаллическая соль синяго цвѣта съ $3H_2O$, которая не можетъ отдѣлать при нагреваніи кристаллизационную воду, не теряя одновременно кислоты. Основной нитратъ мѣди $Cu_2(NO_3)(OH)_2$ получается дѣйствіемъ углекислой мѣди на нейтральный нитратъ или частичнымъ осажденіемъ его какимъ-нибудь карбонатомъ (углекислота котораго выдѣляется); эта соль — очень трудно растворимый въ водѣ сине-зеленый порошокъ, составъ котораго отвѣчаетъ атакамиту; она замѣчательна, какъ одинъ изъ немногихъ нитратовъ, трудно растворимыхъ въ водѣ.

* Если нѣсколько кристалликовъ воднаго нейтральнаго нитрата завернуть въ листовое олово (станіоль), то оно окисляется и происходитъ сильная реакція съ разбрасываніемъ искръ. Та же самая реакція происходитъ иногда въ опасныхъ пожарахъ на пороховыхъ заводахъ, гдѣ азотнокислая мѣдь можетъ образоваться дѣйствіемъ солитры на металлъ аппаратахъ.

Углекислая мѣдь. Осажденіемъ солей мѣди карбонатами получаютъ синий или зеленый осадки основной углекислой мѣди; соответствующіе процессы были разлѣкены при магніи (стр. 512). Въ природѣ также встрѣчается не нейтральный карбонатъ, а основной. *Малахитъ*, минералъ зеленого цвѣта, обрабатываемый какъ произведенія искусства, имеетъ составъ $Cu_2(CO_3)(OH)_2$; *мѣдная лазурь* темно-синяго цвѣта—основной карбонатъ; она находитъ то же самое примѣ-

нение и имѣть составъ $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Обѣ соли представляютъ цѣнныя мѣдныя руды.

Уксуснокислая мѣдь, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Эта соль давно известна подъ названіемъ ярь-мѣдника¹⁾. Для полученія ея складываютъ слоями мѣдные листы съ остатками отъ приготовления вина и предоставляютъ окисляться на воздухѣ. Изъ виннаго спирта остатковъ образуется уксусная кислота, которая переводитъ мѣдь въ уксуснокислую; выдѣляется основная соль въ формѣ сине-зеленыхъ массъ на мѣдныхъ листахъ и въ такомъ видѣ идетъ въ продажу на зеленую краску. Кристаллизацией изъ разведенной уксусной кислоты получаютъ нейтральную соль, которая нарастаетъ въ видѣ темно-зеленыхъ кристалловъ и применяется въ живописи и красильномъ дѣлѣ.

Сѣрнистая мѣдь, Cu_2S , встрѣчается въ природѣ, какъ ковеллинъ, и получается осажденіемъ сѣрководородомъ солей окиси мѣди; она представляетъ темно-бурый порошокъ не вполне постояннаго состава, по-

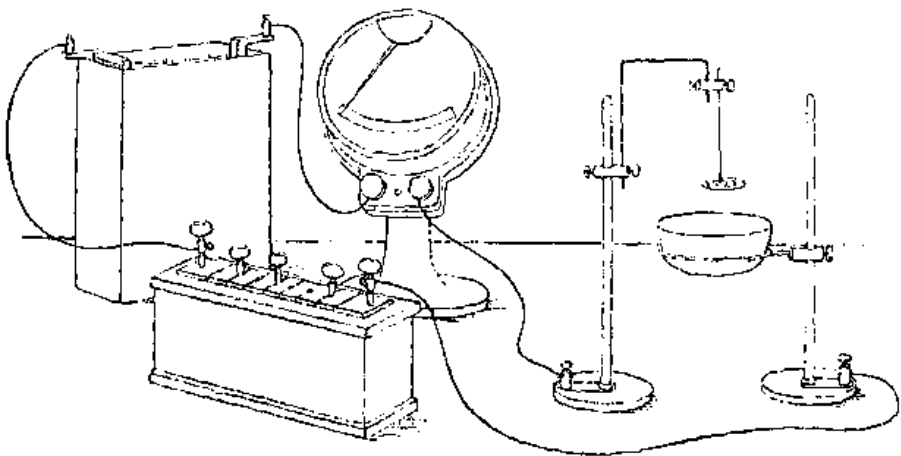


Рис. 115.

тому что легко переходитъ въ Cu_2S и сѣру. Въ разведенныхъ кислотахъ она практически нерастворима, поэтому осаждается сѣрководородомъ изъ кислыхъ растворовъ, чѣмъ пользуются въ анализѣ для отдѣленія мѣди (и другихъ металловъ этой группы) отъ металловъ группы желѣза.

* Въслѣдствіе непостоянства состава, осадокъ сѣрнистой мѣди нельзя непосредственно взвѣшивать; его растворяютъ въ азотной кислотѣ и осаждаютъ полученный нитратъ ѣдкимъ кали въ видѣ темно-бурой окиси мѣди (стр. 597) или разлагаютъ электрическимъ токомъ, причемъ выдѣляется металлическая мѣдь. Можно также накалывать сѣрнистую мѣдь въ токѣ водорода, причемъ образуется Cu_2S постояннаго состава.

* Для электролитическаго осажденія можетъ служить аппаратъ, изображенный на рис. 115. Растворъ наливается въ платиновую чашку,

¹⁾ Ярь-мѣдникъ иногда называютъ также налеты основного карбоната, образующіеся на мѣдныхъ предметахъ, находящихся въ воздухѣ.

которая является катодомъ цѣпи (аккумуляторъ и сопротивление), анодомъ служить плоская спираль изъ толстой платиновой проволоки. Сопротивленіе регулируютъ такъ, чтобы получался токъ приблизительно въ 1 амперъ; въ нѣсколько часовъ мѣдь выдѣляется въ видѣ розово-краснаго осадка на платинѣ.

²⁰ Желѣзистосинеродистая мѣдь. Осмотическое давленіе. При взаимодействіи іоновъ Cu^{++} и желѣзистосинеродистаго іона въ водномъ растворѣ получается красно-бурый, аморфный осадокъ желѣзистосинеродистой мѣди, $CuFe(CN)_6$, которую можно узнать въ очень малыхъ количествахъ по ея сильной окраскѣ, и поэтому ея пользуются для открытія мѣди.

Вещество приобрѣло весьма большое значеніе въ исторіи химіи, благодаря слѣдующему свойству.

Если пропитать глиняный цилиндръ растворомъ мѣднаго купороса, затѣмъ смить его и наполнить цилиндръ желѣзистосинеродистымъ калѣемъ, то въ порахъ глинянаго цилиндра образуется осадокъ мѣди и до нѣкоторой степени замыкаеть ихъ. Если наполнить чистой водой такой цилиндръ, какъ онъ впервые была приготовленъ Пфефферомъ (1877), то онъ ведетъ себя, въ сущности, какъ обыкновенный глиняный цилиндръ, потому что при слабомъ давленіи вода просачивается, только медленно, чѣмъ безъ осадка. Но если наполнить ее, вмѣсто чистой воды, воднымъ растворомъ, напримѣръ, обыкновеннаго сахара, то сначала растворъ не фильтруется. При увеличеніи давленія, когда оно достигаетъ опредѣленной величины, начинается просачиваніе, однако, проходитъ только чистая вода, а не растворъ сахара.

Если опытъ производить съ различными растворами сахара, то оказывается, что для каждаго нужно опредѣленное давленіе, чтобы вода выступала, и притомъ это давленіе пропорціонально концентраціи раствора.

Если закрыть цилиндръ, присоединивши манометръ, и помѣстить его въ чистую воду, то вода проникаетъ черезъ стѣнку внутрь цилиндра и притомъ до тѣхъ поръ, пока не получится давленіе, одинаковое съ тѣмъ давленіемъ, при которомъ можно выдавливать воду черезъ стѣнку.

Подобно сахару, относятся и вещества, которые задерживаются стѣнками цилиндра и производятъ давленіе. Однако, бываютъ вещества, не задерживающіяся стѣнками цилиндра; они не даютъ и давленія (или же даютъ незначительное, если отчасти задерживаются стѣнкой).

Итакъ, мы должны заключить, что давленіе происходитъ отъ раствореннаго вещества; вода не можетъ его вызывать, потому что проходитъ черезъ стѣнку.

При сравненіи давленія, производимаго растворами различныхъ веществъ, не проходящихъ черезъ стѣнку, оказывается, что равныя давленія вызываются такими растворами, концентраціи которыхъ относятся между собой, какъ нормальныя веса. Слѣдовательно, давленіями (они называются осмотическими) точно также можно пользоваться для опредѣленія нормальныхъ вѣсовъ растворимыхъ веществъ, какъ пониженіями точки замерзанія и уменьшеніями упрукости паровъ (стр. 154); только такія измѣренія очень трудно производить экспериментально.

Температура вліяєть на осмотическое давленіе; при обыкновенныхъ условіяхъ оно возрастаетъ приблизительно на $\frac{1}{3}\%$ для каждаго градуса.

Осмотическое давленіе, слѣдовательно, вполне подчиняется законамъ давленія газозвъ; оно также пропорціонально концентраціи или плотности газозвъ (законъ Войля; стр. 66) и возрастаетъ для каждаго градуса на $\frac{1}{273}$, т.-е. около $\frac{1}{3}\%$ (законъ Гей-Люссака; стр. 67).

Но сходство идетъ еще дальше. Если опредѣлить, на примѣръ, осмотическое давленіе, которое производитъ опредѣленный растворъ углекислоты, то оказывается, что оно равняется тому давленію, которое производится тѣмъ же количествомъ углекислаго газа, если въ газообразномъ состояніи онъ занимаетъ тотъ же объемъ, какъ и растворъ. Такимъ образомъ, растворенное вещество ведетъ себя, какъ газъ, и его осмотическое давленіе выражается той же самой формулою $p = RT$; константа R имѣетъ то же самое значеніе. На стр. 83 было указано, что при 0° одна моль газа производитъ давленіе, равное 1 атмосферѣ, если онъ находится въ объемѣ 22400 к. сант. или 22,41. Если моль какого-нибудь вещества растворить въ 22,41, то растворъ обнаруживаетъ осмотическое давленіе въ 1 атм.

Эти законы приложимы не только къ воднымъ растворамъ, но и ко всякимъ растворителямъ. Для другихъ растворителей ихъ нельзя, разумѣется, непосредственно проверить на опытѣ, но только косвенно.

Если сравнить изложенные сейчасъ законы осмотического давленія съ высказанными на стр. 154 для измѣненія точки замерзанія и упругости пара, то получается большое соотвѣтствіе. Оно не случайно, но можетъ быть обосновано теоретически, такъ что если даны законы, на примѣръ, пониженія точки замерзанія, то другіе, на примѣръ, законы осмотического давленія, можно вывести изъ первыхъ. Связь основывается на томъ, что каждымъ изъ этихъ явленій можно воспользоваться для полученія опредѣленнаго количества работы и что, въ силу положенія о невозможности Perpetuum mobile второго рода (стр. 132), работа измѣненія опредѣленнаго состоянія должна быть одинакова, какимъ бы путемъ ни воспользоваться для ея полученія. Если вычислить количество работы для различныхъ путей (замерзаніе, испареніе, фильтрація черезъ стѣнку цилиндра) и сравнить ихъ между собой, то получаются формулы, которыя позволяютъ вычислить на основаніи измѣреннаго осмотического давленія соотвѣтствующее измѣненіе упругости пара или пониженіе точки замерзанія, и наоборотъ. Въ особенности оказывается, что три указанныя величины при сравнимыхъ условіяхъ остаются пропорціональными между собой ¹⁾.

Въ заключеніе остается отвѣтить еще на вопросъ, приложимы ли законы осмотического давленія только для стѣнокъ, которыя сдѣланы изъ желѣзистосинеродистой мѣди? Эти законы приложимы вообще для всѣхъ стѣнокъ, не пропускающихъ растворенное вещество. Особенно оболочки ²⁾ растительныхъ и животныхъ кѣлокъ въ высокой

¹⁾ Подробно въ „Grundlagen d. Allgemeinen Chemie“ (Leipzig, 1899) W. Ostwald.

²⁾ Собственно наружный слой протоплазмы. Пер.

степени обладают свойствомъ избирательной проницаемости, и на нихъ законъ осмотического давления неоднократно проверялся и отчасти даже былъ открытъ на нихъ.

Соединения закиси мѣди. Существуетъ очень много соединений типа однозначной мѣди, хотя соответствующій іонъ Cu^+ мало изученъ. Другими словами, мы знаемъ твердые соединения такого однозначнаго ряда, но не знаемъ растворовъ солей его въ чистомъ состояніи.

При окисленіи накаленной мѣди на воздухѣ сперва получается окиселъ красного цвѣта Cu_2O , закись мѣди. Дальнѣйшее накаливаніе даетъ черную окись мѣди; но если снять этотъ черный слой окисленнаго куска, то сторона, прилегающая къ металлу, большей частью оказывается красного цвѣта, т.-е. состоитъ изъ закиси.

Соответствующій гидратъ $Cu_2(OH)_2$ или $Cu(OH)$ получается разложеніемъ полухлористой мѣди (см. ниже) кали или натромъ въ видѣ порошка кирпичнаго красного цвѣта.

Въ природѣ закись мѣди встрѣчается въ видѣ красной мѣдной руды и, какъ богатая мѣдью, очень цѣпна; при возстановленіи углемъ она легко переходитъ въ металлическую мѣдь.

Закись мѣди является продуктомъ возстановленія фелингова раствора винограднымъ сахаромъ и подобными веществами (стр. 611). На воздухѣ она окисляется въ гидратъ окиси или основной карбонатъ.

При дѣйствіи кислоты закись или гидратъ закиси мѣди не даютъ вообще соответственныхъ солей закисей, но половина мѣди превращается въ металлическую и выдѣляется въ видѣ черного порошка. Напримеръ, реакція съ сѣрною кислотой идетъ по схемѣ: $Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O$. Принимая во вниманіе отношеніе іоновъ, процессъ можно представить такъ, что сначала образуется сѣрнокислота закиси мѣди, но іонъ закиси сейчасъ же превращается въ іонъ окиси и металлъ, $2Cu^+ = Cu^{++} + Cu$. Растворъ содержитъ преобладающимъ образомъ іонъ окиси, однако, вполне согласно общимъ отношеніямъ можно допустить, что здѣсь дѣло идетъ о химическомъ равновѣсіи между обоими іонами и металлической мѣдью, при которомъ значительной концентраціи іона Cu^{++} отвѣчаетъ весьма малая концентрація Cu^+ . Въ самомъ дѣлѣ доказано, что при взаимодействіи $CuSO_4$ и металлической мѣди, часть ея растворяется съ образованіемъ сѣрнокислоты закиси мѣди, т.-е. іона закиси Cu^+ .

Если, вмѣсто сѣрной кислоты, взять галогеноводородную, роданистоводородную или другія кислоты, которыя могутъ образовывать трудно растворимую соль закиси, то указаннаго разложенія не происходитъ и образуется соответствующее соединеніе закиси. Это понятно изъ того, что въ получающихся растворахъ Cu^+ -іонъ находится въ незначительномъ количествѣ, вслѣдствіе трудной растворимости соли; распаденіе іона закиси на іонъ окиси и металлъ происходитъ, такимъ образомъ, лишь въ незамѣтно маломъ размѣрѣ.

Полухлористая мѣдь, бѣлая, въ водѣ мало растворимая соль, получается при кипяченіи хлористой мѣди въ крѣпкой соляной кислотѣ съ порошкомъ мѣди. Изъ первоначальнаго темнаго раствора получается, въ концѣ-концовъ, желтоватая жидкость, которая при вливаніи

въ большое количество воды даетъ сибяно-бѣлый осадокъ полухлористой мѣди. По возможности устранивъ воздухъ, ее слѣдуетъ промыть, такъ какъ иначе она быстро превращается въ двухлористую мѣдь (стр. 598).

Это превращеніе противоположно указанной сейчасъ реакціи: въ то время, какъ Cu распадается на Cu^{++} и мѣдь, здѣсь, наоборотъ, соль окиси съ металлической мѣдью даетъ соль закиси. Причина та, что въ солянокисломъ растворѣ іонъ закиси находится лишь въ очень незначительномъ количествѣ; растворимость въ соляной кислотѣ почти нерастворимой въ водѣ полухлористой мѣди скорѣе доказываетъ, что она растворяется въ соляной кислотѣ, или какъ таковая (безъ диссоціаціи), или образуется соединеніе обѣихъ составныхъ частей, именно мѣдно-хлористоводородная кислота. Изслѣдованій относительно того, насколько преобладаетъ та или другая возможная реакція, не было произведено.

Въ амміакѣ полухлористая мѣдь растворяется, давая безцвѣтную жидкость, въ которой выдѣляется іонъ $Cu(NH_3)_2^{+}$. Хлористое соединеніе этого іона, $CuNH_2Cl$, получается въ безцвѣтныхъ правильныхъ кристаллахъ при вывѣшеніи кашатыри съ порошкомъ мѣди и послѣдующемъ медленномъ охлажденіи полученной жидкости. Водный растворъ почти моментально смѣтаетъ, поглощая кислородъ.

Оба раствора полухлористой мѣди, кислый и амміачный, поглощаютъ значительное количество окиси углерода, которая связана довольно прочно, однако, при продолжительномъ выкачиваніи сполна можетъ быть удалена. Здѣсь происходитъ образованіе сложнаго катиона, подобно тому, какъ изъ іона закиси желѣза и окиси азота (стр. 555), который точно такъ же неустойчивъ и имѣетъ замѣтное давленіе диссоціаціи. Реакція служитъ для опредѣленія окиси углерода въ газovýchъ смѣскахъ, однако, на основаніи сказаннаго она должна примѣняться съ нѣкоторой оговоркой.

Бромистая мѣдь, $CuBr$, очень похожа на полухлористую.

Іодистая мѣдь получается выдѣлѣть съ свободнымъ іодомъ, если въ растворѣ находится іонъ Cu^{++} и іодъ-іонъ, по реакціи $2Cu^{++} + 4I^- = 2CuI + I_2$. Процессъ можно представлять собою такимъ образомъ, что іонъ окиси терпѣтъ положительный зарядъ и тѣмъ самымъ нейтрализуетъ отрицательный зарядъ іода-іона; получающійся іонъ закиси образуетъ сейчасъ же со вторымъ іономъ іода твердую іодистую мѣдь, которая выдѣляется. Если предварительно прибавить какого-нибудь восстановителя, переводящаго іонъ окиси мѣди въ іонъ закиси, то выдѣляется только іодистая мѣдь безъ свободного іода. Для этого служить, напримѣръ, сѣрнистая кислота или подкисленный растворъ желѣзнаго купороса.

Такъ какъ іодистая мѣдь крайне мало растворима, то такимъ путемъ можно выдѣлѣть изъ раствора уже незначительныя количества іода, и этимъ методомъ пользуются для техническаго полученія іода изъ малочислыхъ растворовъ, содержащихъ іодъ-іонъ вмѣстѣ съ большими количествами другихъ разондовъ.

Іодистая мѣдь—розовато-бѣлый, тяжелый порошокъ, который даетъ при перегонкѣ съ браунштейномъ окись мѣди и іодъ, при кипяченіи

съ. Едкимъ кали — іодистый калий и закись мѣди и растворяется въ амміакѣ, подобно полухлористой мѣди.

* Вышеописанное взаимодействие между іодомъ-іономъ и іономъ окиси мѣди совершается не моментально, но съ измѣримою скоростью, которая съ увеличеніемъ разжиженія становится весьма незначительной. Такъ, можно смѣшивать очень разведенные растворы мѣднаго купороса и іодистаго калия, такъ что выдѣленіе іода сразу не наступаетъ; впрочемъ, спустя нѣкоторое время начинаетъ выдѣляться іодистая мѣдь и появляется свободный іодъ. Въ этомъ случаѣ между присутствующими веществами устанавливается химическое равновѣсіе и реакція можетъ пройти сполна только благодаря удаленію той или другой растворенной составной части.

Роданистая мѣдь, $CuSCN$, примыкаетъ къ только-что рассмотрѣннымъ веществамъ по своей трудной растворимости, а также по условіямъ своего образования. Если въ растворъ іона Cu^{++} внести одновременно роданид-іонъ и возстановляющее средство, напримеръ, сѣрнистую кислоту, то выдѣляется бѣлаго цвѣта роданистая мѣдь. Реакція иколийъ соответствуетъ сказанному при іодистой мѣди, такъ, что не стоитъ повторять еще разъ. Этой реакціей пользуются для отдѣленія мѣди отъ другихъ металловъ; осажденную и высушенную роданистую мѣдь смѣшиваютъ съ сѣрой и прокалываютъ въ токѣ водорода, отчего она переходитъ въ сѣрнистую закись мѣди Cu_2S .

Другія соединенія закиси мѣди. Сѣрнистая закись мѣди встрѣчается въ природѣ въ большомъ количествѣ, какъ *жидкій бласкъ*, и представляетъ важную руду мѣди. Это — темнаго цвѣта вещество, кристаллизующееся въ ромбической системѣ; плавится довольно легко и не проводитъ электричества. Ранее уже указывалось, что оно образуется изъ сѣрнистой окиси мѣди при накалываніи въ подородѣ. При окисленіи на воздухѣ она переходитъ въ сульфатъ и окиси мѣди.

Къ ціану-іону Cu^{++} относится такъ же, какъ къ іоду-іону. При взаимодействіи этихъ іоновъ въ растворѣ выдѣляется свободный ціанъ и образуется бѣлый осадокъ ціанистой закиси мѣди: $2Cu^{++} + 4CN^{-} = 2CuCN + (CN)_2$. Это — удобный способъ полученія ціана; стоитъ только нагрѣвать смѣсь эквивалентныхъ растворовъ $CuSO_4$ и KCN , чтобы вмѣстѣ обильный токъ газа.

Комплекенныя соединенія мѣди. Ранее мы уже указывали на образование комплекснаго соединенія изъ іона окиси мѣди и амміака, которое характеризуется появленіемъ темно-синяго окраиванія отъ смѣшиванія растворовъ. Въ этихъ растворахъ образуется іонъ $Cu(NH_3)_4^{++}$, соли котораго получаютъ отъ прибавленія избытка амміака къ растворамъ, соответствующихъ мѣдныхъ солей.

Наиболѣе пѣкети изъ этихъ солей сѣрнокислая, $Cu(NH_3)_4SO_4$, которая легко получается при осажденіи концентрированнаго раствора сѣрнокислой мѣди амміакомъ, пока жидкость снова не сдѣлается прозрачной, а затѣмъ сверху наливаютъ слой виннаго спирта. Соль очень трудно растворяется въ спирту и при медленной диффузіи спирта въ илжележащій растворъ выдѣляется въ хорошо образованныхъ кристаллахъ темно-синяго цвѣта. Подобнымъ же образомъ можно получить

различныя другія соли того же самаго іона. Растворы этихъ солей употребляются для истребленія нѣкоторыхъ паразитовъ на виноградныхъ деревьяхъ.

Мѣдь образуетъ другія комплексныя соединенія такого же цвѣта, если соли окиси въ присутствіи нѣкоторыхъ органическихъ соединеній, напримеръ, сахаръ или винная кислота, осаждаются избыткомъ щелочи. Тогда также получается темно-синяя жидкость, изъ которой можно получить соли того же цвѣта. Въ этихъ соляхъ находится кислотъ, содержащій мѣдь; составъ этихъ кислотъ зависитъ отъ употребляемыхъ веществъ. Вообще свойство давать такіа соединенія наблюдается у тѣхъ же самыхъ гидроксильныхъ органическихъ соединеній, которыя препятствуютъ осажденію окиси желѣза (стр. 546).

Изъ такихъ соединеній наиболѣе извѣстенъ *фелимовъ растворъ*, получающійся изъ мѣднаго купороса съ винной кислотой, осаждаемыхъ избыткомъ ѣдкаго кали. Это — темно-синяя жидкость, набухающая подъ вліяніемъ различныхъ восстановляющихъ веществъ, причемъ выпадаетъ осадокъ красной закиси мѣди (стр. 608). Поэтому она можетъ служить для открытія такихъ веществъ и находить соответствующее аналитическое примѣненіе, напримеръ, для открытія винограднаго сахара въ мочѣ.

Изъ ряда закисей уже упоминались нѣкоторыя комплексныя соединенія. Слѣдуетъ еще замѣтить, что цианистая мѣдь растворяется въ цианистомъ кали, давая безцвѣтную жидкость, изъ которой получается комплексная соль $KCu(CN)_2$; это соединеніе очень устойчиво и содержитъ очень мало мѣди-іона, такъ что всѣ твердыя соединенія, даже сѣрнистая мѣдь, растворяются въ цианистомъ кали съ образованіемъ этой комплексной соли. Такое отношеніе находитъ также аналитическое примѣненіе.

Мѣдь образуетъ, кромѣ того еще цѣлый рядъ комплексныхъ соединеній, въ которыхъ участвуетъ сѣра и которыя производятся отъ сѣристой и сѣрновалистой кислоты; здѣсь достаточно указать на ихъ существованіе.

Металлургія мѣди. Въ виду большого спроса на мѣдь въ технику, ея добываніе изъ естественныхъ соединеній составляетъ важную отрасль промышленности. Когда имѣются кислородныя мѣдная руды, красная мѣдная руда или основные карбонаты, то приходится только восстановить ихъ углемъ, что совершается легко. Работа усложняется съ сѣрнистыми рудами, изъ которыхъ наиболѣе важны мѣдный колчеданъ и пестрая мѣдная руда. Обѣ представляютъ соединеніе сѣристой мѣди съ сѣрнистымъ желѣзомъ, и полученіе чистой мѣди требуетъ одновременнаго удаленія сѣры и желѣза. Оно затрудняется тѣмъ, что сѣра гораздо прочнѣе связывается мѣдью, чѣмъ желѣзомъ, такъ что ее съ трудомъ можно удалить. Поэтому при обжиганіи получается, въ сущности, закисъ-окисъ желѣза и полусѣрнистая мѣдь Cu_2S , и послѣ сплавленія съ кремнистыми флюсами при повторной операциіи получаютъ шлакъ, состоящій, главнымъ образомъ, изъ силиката желѣза, и сплавъ мѣди съ полусѣрнистой мѣдью. Когда содержаніе сѣры достаточно понизилось, то сырая мѣдь (черная мѣдь) выливается въ пластинки и подвергается

электролізу, какъ анодъ, въ кисломъ растворѣ мѣднаго купороса, а на катодѣ чистый мѣдный листъ. Такимъ путемъ получаютъ чистую мѣдь, а сѣрнистый мѣдь, вмѣстѣ съ другими примѣсями, образующая анодную грязь, прибавляется къ послѣдующимъ сплавамъ.

Развитіе электролитическаго осажденія привело къ способу извлеченія мѣди мокрымъ путемъ, а изъ полученнаго раствора солей мѣди металлъ выдѣляется электролитически. Для этого служатъ большей частью соли окиси желѣза, которыя, возстановляясь въ соли закиси желѣза, растворяютъ полусѣрнистую мѣдь, давая мѣдныя соли и сѣру.

При выплавкѣ мѣди образуется закись мѣди, которая растворяется въ жидкомъ металлѣ, а при охлажденіи снова выдѣляется и дѣлаетъ его хрупкимъ. Поэтому непосредственно передъ выливаніемъ въ формы масса подвергается возстановительной обработкѣ (перемѣшиваніе влажнымъ деревянными шестами). Но если возстановленіе продолжено слишкомъ долго, то ковкость мѣди опять уменьшается, вѣроятно, вслѣдствіе перехода слѣдовъ другихъ металлическихъ окисловъ къ металлическое состояніе, такъ что эту послѣднюю операцію, контролируя время отъ времени, нужно производить осторожно.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ТРЕТЬЯ.

Свинець.

Общая свѣдѣнія. Свинець примыкаетъ къ стронцію и барію, какъ цинкъ и кадмій къ магнію. Кальцій съ его двусторонними отношеніями изоморфизма стоитъ посредникъ. Съ другой стороны, свинець—явно тяжелый металлъ, съ нерастворимымъ темнаго цвѣта сѣрнистымъ соединеніемъ.

Въ природѣ свинець довольно распространенъ. Наибольшее количество его добывается изъ сѣрнистаго свинца. Кроме того, встрѣчаются карбонатъ и сульфатъ свинца, изоморфные съ соответствующими солями стронція и барія.

Металлическій свинець извѣстенъ очень давно, такъ какъ онъ легко получается изъ своихъ рудъ. Разнообразныя примѣненія свинца основываются, съ одной стороны, на его низкой точкѣ плавленія 300° и его значительной плотности 11,4, съ другой—на его мягкости и способности принимать формы. Такія свойства позволяютъ, именно при нѣскольکو повышенной температурѣ, прессовать его, какъ пластичную массу, и такимъ путемъ выдѣлывать проволоки, трубы и т. п.

Во влажномъ воздухѣ свинець окисляется очень быстро, но только съ поверхности, такъ что съ теченіемъ времени онъ довольно устойчивъ. При этомъ слѣдуетъ указать, что по отношенію къ совершенно чистой водѣ онъ гораздо менѣе устойчивъ, нежели къ водѣ источниковою и рѣкъ. Въ первомъ случаѣ подъ вліяніемъ кислорода воздуха образуется гидратъ окисля свинца, отчасти растворимый въ водѣ, а потому не запыщающій свинець; въ обыкновенной водѣ, содержащей

ионы $SO_4^{''}$ и $CO_3^{''}$, образуются соответствующія свинцовыя соли, растворимость которых крайне мала и которыя дают на свинецъ плотно сидящій слой. Поэтому свинцовыя водопроводныя трубы вполне пригодны для обыкновенной питьевой воды, но не для дистиллированной.

Соединительный лѣсъ опредѣленъ на основаніи превращенія свинца въ окисъ и обратно: $Pb = 206,9$.

Свинецъ-ионъ. Свинецъ образуетъ только одинъ двухзначный элементарный ионъ, кромѣ того, нѣсколько кислородныхъ и комплексныхъ.

Свинецъ-ионъ $Pb^{''}$ безцвѣтенъ и во многомъ походитъ на барій-ионъ. Для высшихъ организмовъ это—сильный ядъ и, благодаря накопленію, также дѣйствуетъ очень вредно, если поступаетъ повторно въ организмъ малыми дозами. Поэтому рабочіе, имѣющіе дѣло со свинцомъ, безпрестанно подвергаются отравленію, такъ что для ограниченія опасности требуется большое вниманіе и опрятность.

Теплота образованія іона изъ металла равняется $+2J$.

Соответственно положенію въ ряду напряженія, свинецъ не обнаруживаетъ особеннаго стремленія переходить въ ионъ. Свободныя кислоты замѣтно не разлагаются свинцомъ, поэтому для растворенія приходится прибѣгать окислительныя средства. Самый лучший растворитель для свинца — азотная кислота, которая даетъ одну изъ немногихъ растворимыхъ свинцовыхъ солей, потому что большинство ихъ трудно растворимо.

Изъ растворовъ солей основанія осаждаютъ гидратъ окиси свинца $Pb(OH)_2$, бѣлый хлопьевидный осадокъ, растворимый въ избыткѣ щелочей (но не въ аммиакѣ). Причина та же самая, что и у глинозема: гидратъ окиси свинца, отщепляя водородъ-ионъ, можетъ образовать аніоны $PbO_2^{''}$ и $HPbO_2'$, щелочныя соли которыхъ растворимы въ водѣ.

Въ водѣ гидратъ окиси свинца немного растворяется. Онъ легко образуется при взаимодействіи свинца, воды и кислорода. Замѣчательно, что при этомъ окисленіи, подобно многимъ другимъ, подъ вліяніемъ свободного кислорода въ присутствіи воды, происходитъ образованіе перекиси водорода. Измѣренія показали, что количество перекиси соответствуетъ гидрату окиси, такъ что можно написать реакцію:



* Вѣроятно, что первый продуктъ реакціи одинъ, скажемъ, $Pb(OH)_4$, распадающійся на $Pb(OH)_2 + O_2H_2$. Въ такомъ случаѣ эта реакція давала бы новый примѣръ извѣстнаго факта, что неустойчивыя соединенія обыкновенно образуются раньше устойчивыхъ. Однако, свойства ангидрида этого гипотетическаго соединенія $Pb(OH)_4$, перекиси свинца, PbO_2 , которая представляетъ очень хорошо извѣстное прочное вещество, нѣсколько подрываютъ такой взглядъ.

* Появленіе перекиси водорода или другихъ соединеній этого типа было доказано при очень многихъ окисленіяхъ свободнымъ кислородомъ, такъ что оно является правиломъ. Конечно, перекись распадается большей частью также быстро съ выдѣленіемъ свободного кислорода, такъ что никогда полнаго количества ея обнаружить не удается, и

если не принимать особенныхъ предосторожностей, находить обыкновенно только послѣдніе слѣды. Правильное пониманіе этихъ давно игнорируемыхъ, но весьма общихъ явленій дается вышеуказаннымъ закономъ появления неустойчивыхъ формъ, однако, оно еще ожидаетъ всеобщаго приложенія.

Гидратъ окиси свинца очень легко теряетъ воду и переходитъ въ свѣтло-желтую окись, PbO . Это соединеніе получается въ какомъ угодно количествѣ при нагреваніи свинца на воздухѣ выше его точки плавленія; оно образуетъ, если температура повышена выше точки плавленія, оранжевыя блестящія чешуйки и обыкновенно называется свинцовымъ глетомъ; онъ применяется въ технику для приготовленія стеколъ, олифы, въ красильномъ дѣлѣ и т. д.

Хлористый свинецъ, $PbCl_2$, — соль, мало растворимая въ холодной и гораздо больше въ горячей водѣ, кристаллизуется въ безводныхъ плахъ. Съ окисью свинца даетъ основныя соли, которыя готовятся нагреваніемъ напатыри съ глетомъ; соли — блѣдно-желтоватаго цвѣта и применяются въ красильномъ дѣлѣ подъ названіемъ *кассельской желтой краски*.

Бромистый свинецъ походитъ на хлористый, только еще менѣе растворимъ.

Иодистый свинецъ, PbI_2 , растворяется еще труднѣе, кристаллизуется изъ горячаго насыщеннаго раствора въ видѣ золотистыхъ блестящихъ пластинокъ; осажденный іодистой солью изъ растворимой свинцовой соли на холоду, онъ кажется желтымъ порошкомъ. На свѣту отчасти разлагается, такъ что смѣсь PbI_2 и крахмала на солнечномъ свѣту принимаетъ темно-синюю окраску отъ іодъ-крахмала. Съ іодистымъ калиемъ даетъ двойную соль, устойчивую въ растворахъ, содержащихъ избытокъ іодистаго калия, чистой же водой разлагается съ выдѣленіемъ іодистаго свинца.

Азотнокислый свинецъ, $Pb(NO_3)_2$, кристаллизуется безъ воды въ правильной системѣ и изоморфенъ съ $Ba(NO_3)_2$. Получается легко при раствореніи свинца или окиси свинца въ разведенной азотной кислотѣ, а концентрированной HNO_3 осаждается изъ раствора, соответственно увеличенію концентраціи NO_3 -іона. Поэтому крѣпкая азотная кислота почти не дѣйствуетъ на металлъ, потому что получающійся нитратъ образуетъ предохраняющій слой.

При нагреваніи разлагается по уравненію: $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$. Этой реакціей пользуются для полученія перекиси азота (стр. 315).

Сульфокислый свинецъ, $PbSO_4$, очень трудно-растворимая соль, образуется всегда при взаимодействіи іоновъ Pb^{++} и SO_4^{--} . Соль очень походитъ на $BaSO_4$, только въ силу большей плотности осаждается изъ раствора гораздо скорѣе; легко растворяется въ виннокислотѣ аммоніи съ избыткомъ амміака, чѣмъ отличается отъ сульфокислаго барія. Такая растворимость основывается на образованіи комплексной кислоты, потому что свинецъ соединяется съ аніономъ винной кислоты въ сложной аніонъ. Здѣсь мы имѣемъ новый случай неоднократно указываемаго образованія органическихъ гидроксильныхъ соединеній,

содержащихъ въ себѣ металлы (стр. 546 и 611). Въздѣіе образованія комплекса, Pb^{++} -іонъ удалится изъ раствора, поэтому $PbSO_4$ долженъ растворяться, чтобы покрыть удаленіе свинца-іона, и такъ продолжается до тѣхъ поръ, пока или весь сульфатъ не растворится, или же между составными частями раствора и твердой солью не установится равновѣсіе.

Въ природѣ сѣрнокислый свинецъ встрѣчается въ ромбическихъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ тяжелымъ платомъ и celestinomъ, и называется *англеситомъ* или свинцовымъ купоросомъ. Эта соль является также промежуточнымъ продуктомъ при переработкѣ сѣрнистаго свинца на металлическій.

Трудная растворимость свинцоваго сульфата обуславливаетъ примѣненіе металлическаго свинца на заводахъ сѣрной кислоты для выкладки камеръ и концентраціонныхъ сквородъ (чреновъ) (стр. 294). Свинецъ покрывается очень быстро подъ влияніемъ кислоты твердымъ слоемъ сульфата, защищающимъ нижележащій металлъ.

Въ концентрированной сѣрной кислотѣ $PbSO_4$ замѣтно растворяется и сырая кислота всегда содержитъ свинецъ. Трудно сказать, каковы ли растворимость отъ образованія кислаго сульфата $PbH_2(SO_4)_2$, или же сѣрная кислота является растворителемъ $PbSO_4$, какъ такового. При разжиженіи водою сульфатъ выпадаетъ, такъ какъ въ разведенной сѣрной кислотѣ онъ еще менѣе растворимъ, чѣмъ въ чистой водѣ, въ силу присутствія іона SO_4^{--} .

* Сейчасъ указанное отношеніе, что растворимость соли въ водѣ отъ прибавленія ей кислоты сперва уменьшается, а затѣмъ возрастаетъ, имѣетъ довольно общій характеръ. Уменьшеніе — регулярное явленіе; оно происходитъ, какъ мы сейчасъ замѣтили, отъ присутствія аніона, благодаря которому произведеніе растворимости достигается при значительно меньшей концентраціи катиона (которая является мѣриломъ растворимости соли). Чисто наблюдаемое возрастаніе растворимости въ концентрированной кислотѣ зависитъ обыкновенно отъ образованія какого-нибудь новаго растворимаго соединенія между кислотой и солью.

Трудной растворимостью сульфата пользуются для выдѣленія Pb^{++} -іона изъ растворовъ при качественномъ и количественномъ анализѣ. По избѣжанію потерь осадокъ промываютъ сначала слабой сѣрной кислотой, а затѣмъ сѣрную кислоту удаляютъ сплошь вынимъ спиртомъ, въ которомъ сульфатъ гораздо менѣе растворимъ, чѣмъ въ чистой водѣ.

Хромовокислый свинецъ. При взаимодействіи въ растворѣ іонъ CrO_4^{--} и Pb^{++} образуется весьма трудно растворимый желтый осадокъ хромовселаго свинца $PbCrO_4$, который употребляется, какъ краска, подъ названіемъ *желтого хрома*. Въ смѣси съ берлинскою лазурью (стр. 559) желтый хромъ даетъ красивую зеленую краску, именно „зеленую киноварь“. Основной хромовокислый свинецъ пахнетъ желтый и до краснаго цвѣтъ киновари и служитъ для тѣхъ же цѣлей подъ названіемъ *краснаго хрома*.

Тотъ же самый осадокъ нормальнаго хромовокиселаго свинца получается при осажденіи свинцовой соли *двуххромовокислой соли*; при

этомъ образуется H^+ -ионъ и растворъ приобретаетъ кислую реакцію. Подробности этого процесса совершенно одинаковы съ тѣмъ, что было указано при осажденіи солей барія двухромовокислыми солями (стр. 578). Если анионъ свинцовой соли принадлежитъ сильной кислотѣ, то при этихъ условіяхъ осажденіе некоее, такъ какъ водородъ-ионъ ограничиваетъ концентрацію CrO_4^{--} въ пользу $Cr_2O_7^{--}$, такъ что въ результатѣ произведеніе растворимости хромовокислаго свинца уже не достигается. Если же взята свинцовая соль слабой кислоты, напримѣръ, уксуснокислый свинецъ, то осажденіе практически происходитъ сполна, такъ какъ образующійся водородъ-ионъ переходитъ въ недиссоциированную уксусную кислоту.

Въ сильныхъ основаніяхъ $PbCrO_4$ растворяется въ желтую жидкость. Такъ какъ въ ней имѣется ионъ CrO_4^{--} , то Pb^{++} -ионъ долженъ исчезать почти сполна, потому что иначе невозможно раствореніе. Въ самомъ дѣлѣ катионъ Pb^{++} подъ влияніемъ избытка OH^- переходитъ въ анионъ PbO_2^{--} (стр. 613): $Pb^{++} + 4OH^- = PbO_2^{--} + 2H_2O$.

* Это разсужденіе, очевидно, имѣетъ общее значеніе; всѣ гидраты окисей, имѣющіе, подобно гидрату окиси свинца, какъ основныя, такъ и кислыя свойства, должны показывать одинаковую реакцію, т.-е. ихъ трудно растворимыя соли съ какими угодно кислотами должны растворяться щелочами. На самомъ дѣлѣ это такъ и бываетъ; такъ, напримѣръ, трудно растворимыя соли гипозема, какъ фосфаты, легко растворяются въ фдкомъ кали.

Хромовокислый свинецъ, кромѣ краски, служитъ въ лабораторіи окислительнымъ средствомъ при элементарномъ анализѣ органическихъ веществъ, подобно окиси мѣди.

Уксуснокислый свинецъ, $Pb(C_2O_2H_3) \cdot 3H_2O$ или *свинцовый сахаръ* (благодаря сладковатому вкусу), — наиболее употребительная въ технику соль, такъ какъ она легко растворяется, а потому позволяетъ, гдѣ нужно, примѣнять свинецъ-ионъ; получается дѣйствіемъ сырой уксусной кислоты на окись свинца и очищеніемъ соли путемъ кристаллизаціи.

Уксуснокислый свинецъ очень легко растворимъ въ водѣ; растворы обыкновенно мутятся отъ бѣлаго осадка, состоящаго изъ углекислаго свинца, который получается отъ дѣйствія на соль углекислаго газа воздуха; это дѣйствіе облегчается влѣдствіе летучести уксусной кислоты.

* Если углекислый газъ пропускать въ растворъ уксуснокислой соли, то сейчасъ же выпадаетъ углекислый свинецъ въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка. Однако, реакція не идетъ до конца, но въ результатѣ устанавливается равновѣсіе между остаткомъ Pb^{++} , $C_2O_2H_3^-$, CO_3^{--} , H^+ и подиссоциированными веществами, образовавшимися изъ этихъ ионовъ. Изъ свинцовыхъ солей сильныхъ кислотъ, напримѣръ, азотнокислой, угольная кислота не осаждаетъ углекислаго свинца, равно какъ изъ уксусновокислаго свинца, если къ нему заранѣе прибавить достаточно уксусной кислоты.

* Существующія здѣсь отношенія довольно сходны съ осажденіемъ цинковыхъ солей сероводородомъ (стр. 592), только здѣсь для равновѣсія достаточно гораздо меньшей концентраціи H^+ -иона.

Оксид свинца хорошо растворяется въ нейтральномъ уксуснокисломъ свинцѣ и образуетъ основныя соли; нѣкоторыя были приготовлены въ твердомъ видѣ, напримеръ, $Pb(C_2O_2H_3)(OH)$. Растворы называются *свинцовымъ уксусомъ* и служатъ въ медицинѣ и лабораторіи, какъ реактивъ; они содержатъ замѣтное количество гидроксиза-іона, потому что съ растительными красками даютъ основную реакцію.

Углекислый свинецъ, $PbCO_3$, можетъ получаться въ видѣ бѣлаго осадка изъ растворовъ, въ которыхъ встрѣчаются іоны Pb^{++} и CO_3^{--} . Свинецъ, подобно магнию, имѣетъ склонность, хотя и не столь рѣзко выраженную, образовывать основныя карбонаты. Въ природѣ встрѣчается нормальный карбонатъ (*цирузитъ*) въ ромбическихъ формахъ арагонита, съ которымъ онъ изоморфенъ.

Смѣсь различныхъ основныхъ карбонатовъ образуетъ *свинцовыя бѣзла* (наиболѣе употребительная бѣлая краска). Свинцовыя бѣзла получаютъ дѣйствіемъ углекислоты на окисъ свинца, причемъ для облегченія реакціи пользуются обыкновенно, какъ вспомогательнымъ веществомъ, уксусной кислотой. По старому голландскому способу, спирально свернутыя свинцовыя листы помѣщали въ горшки, въ которые наливали немного уксусу и покрывали пазозомъ, который, медленно окисляясь на воздухѣ, доставлялъ углекислоту. Свинцовыя листы при такихъ условіяхъ покрывались слоемъ основного карбоната, который время отъ времени снимался. Въ настоящее время большей частью глѣтъ тонко растираютъ съ свинцовымъ уксусомъ и водой и въ смѣсь пропускаютъ углекислый газъ (получается накаливаніемъ известняка). Можно также готовить изъ уксуснокислаго свинца и глѣтъ растворимый уксуснокислый свинецъ, затѣмъ разлагать его углекислотой. При этомъ выпадаетъ нейтральный карбонатъ, тогда какъ уксусная кислота остается съ небольшимъ количествомъ уксуснокислаго свинца. Жидкость снова идетъ для растворенія глѣтъ и т. д. Какъ видно, тѣ же самыя реакціи, которыя здѣсь производятся отдѣльно, дѣйствуютъ и при рѣдкѣ названномъ методѣ, только протекаютъ въ послѣднемъ случаѣ совместно.

* Уксуснокислый свинецъ играетъ здѣсь роль катализатора, такъ какъ онъ ускоряетъ соединеніе между углекислотой и окисью свинца, которое совершалось бы и безъ того, но для техническихъ цѣлей протекаетъ лишь очень медленно. Въ этомъ случаѣ до нѣкоторой степени легко отыскать причину ускоренія, такъ какъ, благодаря уксусной кислотѣ, окисъ свинца переводится въ растворимое состояніе, въ которомъ она легче можетъ соединяться съ углекислотой.

Другими словами, какъ скорость реакціи уксусной кислоты съ окисью свинца, такъ и скорость осажденія карбоната углекислотой оказываются больше, чѣмъ скорость непосредственнаго соединенія окиси свинца съ углекислотой. Весьма вѣроятно, что нѣкоторыя каталитическія дѣйствія можно свести къ такимъ же причинамъ.

* Характерно для этого объясненія то, что, вмѣсто прямой реакціи, выступаетъ послѣдовательный рядъ промежуточныхъ реакціи, которыя приводятъ къ тому же самому конечному результату, какъ и прямая реакція. Если эти промежуточныя реакціи протекаютъ скорѣе, чѣмъ прямая, то этимъ объясняется ускоряющее дѣйствіе промежуточнаго вещества, дѣй-

ствующего, как катализаторъ. Упуская изъ виду самую существенную часть этого объясненія, обыкновенно видятъ „объясненіе“ каталитическихъ ускореній въ простой возможности такихъ промежуточныхъ реакций, причемъ не считаютъ нужнымъ доказывать, что эти промежуточные реакціи должны протекать *скорѣе*, чѣмъ прямая реакція, для того, чтобы ускорился весь процессъ.

Сѣрнистый свинецъ. Изъ растворовъ Pb^{2+} -іона сѣроводородъ осаждаетъ темно-бурый сѣрнистый свинецъ даже въ присутствіи H^+ -іона (если его концентрація не слишкомъ велика). Концентрированные кислоты препятствуютъ осажденію или снова растворяютъ осадокъ сѣрнистаго свинца. Дѣло идетъ опять о химическомъ равновѣсіи, которое въ этомъ случаѣ отягчается трудной растворимостью сульфида, а потому и довольно большой нечувствительностью къ H^+ -іону.

Эта растворимость такъ мала, что уже достаточно незначительнаго содержанія Pb^{2+} -іона въ комплексныхъ соляхъ для того, чтобы при пропускании сѣроводорода перейти произведеніе растворимости. Поэтому все соли свинца, даже комплексы, осаждаются сѣроводородомъ.

Азотной кислотой сѣрнистый свинецъ окисляется въ сульфатъ.

Въ природѣ сѣрнистый свинецъ встрѣчается въ видѣ правильныхъ кубовъ сѣраго металлическаго цвѣта. Это — мылкій минералъ съ большою плотностью (7,5); онъ очень распространенъ и называется *свинцовымъ блескомъ*; свинцовый блескъ — самая важная свинцовая руда.

Соединенія четырехзначнаго свинца. Подобно тому, какъ у мѣди известны соли однозначнаго типа только въ твердомъ состояніи, потому что въ растворѣ сейчасъ же образуется іонъ окиси мѣди, имѣется рядъ свинцовыхъ соединеній, которые можно свести къ четырехзначному іону Pb^{4+} , хотя такой іонъ замѣтно не обнаруживается въ растворѣ. Между тѣмъ въ этомъ лежитъ причина неустойчивости такихъ солей въ другомъ направленіи; ее слѣдуетъ искать въ томъ, что ангидридъ четырехзначнаго гидрата $PbO_2 = Pb(OH)_4 - 2H_2O$ представляетъ особенно устойчивое и трудно растворимое соединеніе, которое постоянно образуется подъ вліяніемъ воды, когда можно было бы ожидать четырехзначный іонъ Pb^{4+} , слѣдовательно, происходитъ гидролитическая реакція $Pb^{4+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+$, т. е. образуется иеркисъ свинца PbO_2 и свободная кислота.

Перекись свинца — вещество бураго цвѣта, въ кристаллическомъ состояніи почти съ металлическимъ блескомъ, въ водѣ практически не растворимо и образуется изъ соединеній свинца при дѣйствіи сильныхъ окислителей. Готовятъ ее обыкновенно дѣйствіемъ хлорной извести на хлористый свинецъ въ щелочной жидкости; перекись употребляется въ громадныхъ количествахъ въ химической промышленности, какъ окислительное средство.

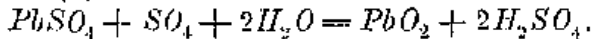
При осторожномъ нагреваніи окиси свинца на воздухѣ происходитъ дальнѣйшее окисленіе, но не получается перекиси, а съ соединеніе съ окисью, $2PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$. Продуктъ ярко-краснаго цвѣта, издавна извѣстный подъ названіемъ сурика, употребляется, какъ краска.

* Отъ латинскаго названія сурика, *Minium*, происходитъ названіе миниатюра, для каллиграфическаго украшенія манускриптовъ, для чего

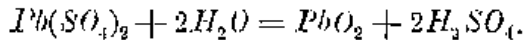
пользоваться этой краской (или раньше киноварью). Теперь, это слово получило другое значение, имѣющее лишь слабую связь съ первоначальнымъ.

При дѣйствіи разведенныхъ кислотъ, напримѣръ, азотной, на сурикъ, образуются растворимыя соли; сурикъ растворяется и остается бурый порошокъ перекиси: $Pb_2O_3 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$. Такимъ путемъ большей частью прежде добывалась перекись свинца.

Другой очень важный способъ получения перекиси свинца составляетъ превращеніе свинцовыхъ солей на анодѣ подъ влияніемъ электрическаго тока, напримѣръ, сульфата въ слабой сѣрной кислотѣ. Токъ образуетъ іонъ SO_4^{--} , который разрывается и наступаетъ реакція:



Въ смыслѣ вышеприведенныхъ разсужденій можно допустить, что сначала происходитъ реакція $PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2$, т.-е. образуется сульфатъ четырехзначнаго Pb^{++} ; подъ влияніемъ воды наступаетъ гидролизъ и распаденіе по уравненію



Эти реакціи имѣютъ очень важное значеніе для устройства электрическихъ аккумуляторовъ и сейчасъ будутъ рассмотрѣны подробно.

Дѣйствіемъ на перекись свинца безводныхъ или очень концентрированныхъ кислотъ, въ которыхъ исключень гидролизъ, можно приготовить соответствующія солеобразныя производныя. Такъ, перекись свинца растворится на холоду дымящей солянкой концентрированной, давая темнаго цвѣта жидкость, изъ которой отъ прибавленія хлористаго аммонія получается желтая амміачная соль свинцово-хлористоводородной кислоты $(NH_4)_2PbCl_6$, которая при разложеніи кубикой сѣрной кислотой даетъ самую кислоту, сейчасъ же распадающуюся на хлористый водородъ и четыреххлористый свинецъ $PbCl_4$. Четыреххлористый свинецъ—желтая жидкость, затвердѣвающая при -15° ; она легко распадается на $PbCl_2$ и хлоръ. Въ большомъ количествѣ воды соль гидролизуется на соляную кислоту и перекись свинца, $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$.

При подходящихъ условіяхъ можно приготовить сѣрнокислую и уксуснокислую соль четырехзначнаго свинца; эти соли желтаго цвѣта, отъ воды окрашиваются въ бурый цвѣтъ, вслѣдствіе выдѣленія перекиси.

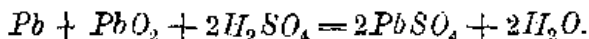
Гипотетическій гидратъ $Pb(OH)_4$ можетъ дѣйствовать, какъ кислота, причѣмъ водородъ гидроксила отдѣляется въ видѣ іона. Какъ позволяетъ видѣть формула кислоты H_4PO_4 и ея перваго ангидрида H_2PO_3 , отъ гидрата $Pb(OH)_4$ можно произвести четырехосновную и двухосновную кислоту. Сурикъ можно разсматривать, какъ свинцовую соль четырехосновной кислоты, потому что, замѣняя $4H$ черезъ $2Pb$, получаемъ $Pb_2PbO_4 = Pb_3O_4$,—составъ сурика. Распаденіе сурика разведенными кислотами говоритъ также въ пользу такого взгляда; кислоты сначала выдѣляютъ свободную свинцовую кислоту, которая распадается на воду и ангидридъ, т.-е. перекись свинца.

Другое соединеніе четырехосновной кислоты образуется при нагреваніи смѣси окиси свинца и известки на воздухѣ, причѣмъ поглощается

кислородъ. Нагрѣваніемъ въ углекисломъ газѣ соединеніе распадается на углекислый кальцій, окись свинца и *кислородъ*, а при нагрѣваніи на воздухъ выдѣляется углекислота и снова образуется, съ поглощеніемъ кислорода, свинцовокислый кальцій. На этихъ превращеніяхъ можно обосновать техническое полученіе чистаго кислорода.

Щелочные металлы, напротивъ, даютъ соли двухосновной кислоты. Перекись свинца растворяется въ крѣпкомъ растворѣ ѣдкаго кали и изъ раствора можно получить кристаллическую соль $K_2PbO_3 + 3H_2O$. Въ растворѣ, содержащемъ избытокъ кали, нужно допустить существованіе четырехзначнаго іона PbO_4^{IV} .

Свинцовый аккумуляторъ. Если помѣстить въ разведенную серную кислоту двѣ пластинки, изъ которыхъ одна покрыта перекисью PbO_2 , то получится дѣятельный гальваническій элементъ, напряженіе котораго составляетъ 2,0 вольта и можетъ давать сильный токъ. Химическій процессъ въ этомъ элементѣ состоитъ въ томъ, что, съ одной стороны, свинецъ переходитъ въ сульфатъ, подобно тому, какъ цинкъ въ элементѣ Даниеля превращается въ сернокислый цинкъ, только здѣсь сульфатъ, вслѣдствіе трудной растворимости, образуетъ твердый слой на электродѣ. Съ другой стороны, перекись свинца возстановляется изъ четырехзначнаго соединенія въ двузначную окись, которая съ серной кислотой даетъ сульфатъ. Реакція, доставляющая энергію для тока, выражается уравненіемъ:



Въ этомъ элементѣ замѣчательно то, что онъ можетъ быть обращенъ. Значитъ, если въ противоположномъ направленіи пропускать токъ черезъ элементъ, то, съ одной стороны, сульфатъ возстановляется въ металлическій свинецъ, съ другой—сульфатъ окисляется въ перекись свинца (стр. 619). Элементъ, такимъ образомъ, приходитъ въ свое прежнее состояніе и тогда снова можетъ доставлять токъ.

На первый взглядъ это кажется довольно маловажнымъ фактомъ. Дѣло въ томъ, что, по закону сохранения энергіи, изъ заряженного элемента обратно можно получить столько электрической энергіи, сколько ее израсходовано на заряденіе; слѣдовательно, во всякомъ случаѣ не получается никакой выгоды, а если принять во вниманіе неизбежныя потери, то получается даже безполезная трата электрической энергіи. Разумѣется, это такъ; но возможность накопить довольно большіе запасы электрической энергіи въ маломъ вѣсѣ и пользоваться въ любое время и какими угодно количествами составляетъ для практики такое большое преимущество, что охотно жертвуютъ указанными потерями. Если представимъ себѣ, напримѣръ, производство, въ которомъ время отъ времени потребляются большія количества электрической энергіи, между тѣмъ какъ въ промежуткахъ ея требуется мало, то нужно было бы устроить такую динамо-машину, которая могла бы давать безъ ущерба сильныя токи, тогда какъ въ промежуткахъ она должна была бы работать напрасно. Но если съ ней соединить *электрическій аккумуляторъ*, то нужно было бы устраивать машину лишь для средняго потребленія, а не для максимальнаго, такъ какъ во время большаго потребленія энергію доставляетъ аккумуляторъ, а во время незначительнаго потреб-

лейя аккумуляторы воспринимаетъ энергію машины и сохраняетъ ее готовою для употребленія.

Такого результата можно было бы достигнуть, включая гальваническій элементъ, который можетъ работать въ обоихъ направленіяхъ, т.-е., съ одной стороны, давать токъ, съ другой — накапливать, въ силу обратной химической реакціи, токъ противоположнаго направленія.

Этимъ свойствомъ обладаютъ многіе элементы, напримѣръ, Даниелевскій, въ которомъ обратный токъ выдѣляетъ цинкъ и растворяетъ мѣдь, т.-е. образуется обратная мѣдь.

Между тѣмъ жизнеспособнымъ до сихъ поръ оказался одинъ сейчасъ описанный свинцовый аккумуляторъ, такъ какъ онъ содержитъ въ себѣ только *единственный металлъ*. Это обуславливается тѣмъ обстоятельствомъ, что перекись свинца, имѣющая проводимость металла, является сильнымъ окислителемъ, тогда какъ металлическій свинецъ служитъ (слабымъ) восстановителемъ. Элементы типа Даниеля, содержащіе два металла, на долгое время не гарантированы отъ того, что растворъ одного металла (мѣди) не попадетъ на другой металлъ (цинкъ), благодаря чему, вмѣсто посредствующаго химическаго процесса, доставляющаго токъ, наступаетъ непосредственный, доставляющій только теплотъ, такъ что элементъ перестаетъ работать.

Итакъ, свинцовый аккумуляторъ состоитъ изъ двухъ свинцовыхъ пластинокъ въ разведенной сѣрной кислотѣ, покрытыхъ сульфатомъ. Для того, чтобы даннымъ вѣсомъ аккумулятора поглощалось возможно больше электрической энергіи, пластинки дѣлаются пористыми, такъ чтобы кислота по возможности имѣла доступъ ко всякому пункту. Соединеніе этого требованія съ возможной прочностью пластинокъ составляетъ собственно задачу электрическаго аккумулятора. Не разрѣшаютъ вообще такимъ образомъ, что рѣшетчатую свинцовую раму наполняютъ губчатымъ свинцомъ, который получается электрическимъ восстановленіемъ различныхъ свинцовыхъ соединений. Такая пластинка изъ губчатого свинца соединяется съ другою, въ которой губчатый свинецъ электрическимъ окисленіемъ превращенъ въ перекись. Такія пластинки готовятся, напримѣръ, такъ: смѣсь окиси свинца и сѣрной кислоты въ видѣ густой кашицы накладываютъ съ свинцовую сѣтку, двѣ такія пластинки послѣ застыванія кашицы подвѣшиваютъ въ разведенную сѣрную кислоту и пропускаютъ черезъ нихъ токъ. Въ такомъ случаѣ на одной сторонѣ сульфатъ восстанавливается въ металлическій свинецъ, на другой сторонѣ окисляется въ перекись. Конецъ превращенія легко опредѣлить по тому, что на первой пластинкѣ выдѣляется водородъ, на второй — кислородъ; вмѣстѣ съ тѣмъ увеличивается потребное напряженіе заряжающаго тока. Тогда аккумуляторъ готовъ. Если послѣ израсходованія заряда аккумуляторъ приходится заряжать снова, то нужно смотрѣть за тѣмъ, чтобы прешнѣя пластинки употреблялись для тѣхъ же самыхъ превращеній, въ противномъ случаѣ пластинки разрушаются.

Какъ выходитъ изъ уравненія реакціи на стр. 620, при работѣ аккумулятора связывается сѣрная кислота, которая освобождается обратно при зарядкѣ. Поэтому въ содержаніи сѣрной кислоты имѣется мѣрцо для состоянія зарядкѣ, и такъ какъ съ содержаніемъ кислоты

измѣняется и ея плотность, то плавающий въ жидкости ареометръ позволяетъ легко опредѣлять состояніе заряда. Это очень важно, потому что, на основаніи опыта, аккумуляторъ, долгое время стоявшій въ разряженномъ состояніи, портится, потому что сульфатъ на пластинкахъ отчасти утрачиваетъ свою химическую способность къ реакціи.

Металлургія свинца. Для выработки свинца практическое значеніе имѣетъ только свинцовый блескъ. Предварительно онъ обжигается, причемъ часть сѣры удаляется въ видѣ сѣрнистаго газа, другая же часть остается въ продуктѣ обжиганія, такъ какъ сѣрнистый свинецъ переходитъ въ сульфатъ. Образовавшіяся смѣсь окиси свинца, сульфата и не измѣнившіеся сѣрнистаго свинца сплавляются безъ доступа воздуха; при этомъ происходятъ реакціи: $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$, $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$.

Въ этомъ специальномъ случаѣ неизмѣненный сѣрнистый свинецъ дѣйствуетъ, какъ восстановитель, на образовавшіеся кислородные продукты, и въ конечномъ результатѣ получаютъ металлическій свинецъ и сѣрнистый газъ.

Полученный „поркблей“ большой частью содержитъ серебро и перерабатывается дальнѣе на серебро; эти процессы будутъ рассмотрѣны при серебрѣ.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ЧЕТВЕРТАЯ.

Ртуть.

Общая свѣдѣнія. По химическимъ отношеніямъ ртуть ближе всего подходитъ къ мѣди, такъ какъ, подобно ей, образуетъ два элементарныхъ іона, однозначный и двузначный, которые и въ нѣкоторыхъ частностяхъ обнаруживаютъ сходство. Съ кадміемъ она раздѣляетъ способность давать слабо диссоциирующія галогенныя соединенія двузначнаго ряда.

Металлическая ртуть встрѣчается въ природѣ въ свободномъ видѣ и, благодаря жидкому состоянію при среднихъ температурахъ, издавна привлекала къ себѣ вниманіе. Въ древнія времена химія, когда еще не существовало экспериментальнаго понятія о химическомъ элементѣ, ртуть считалась типомъ металлическаго свойства; выраженіемъ этого служилъ взглядъ, по которому ртуть признавали составной частью всѣхъ металловъ. Связанныя съ этимъ стремленія приготовить золото и серебро изъ неблагородныхъ металловъ сводились сначала къ тому, чтобы сдѣлать ртуть „твердой“, т.-е. нелетучей. Благодаря этому, а также благодаря послѣдовавшему въ XV ст. открытію сильныхъ медицинскихъ дѣйствій ртутныхъ препаратовъ, химія ртути сдѣлалась извѣстна раньше очень многихъ другихъ металловъ.

Въ исторіи позднѣйшаго періода химіи, именно въ концѣ XVIII ст., ртуть опять сыграла видную роль. Съ одной стороны, благодаря химическимъ отношеніямъ окиси ртути, возможность превращать металлъ въ его окись нагреваніемъ на воздухѣ и производить разложеніе окиси на мо-

талль и кислородъ болѣе сильнымъ нагрѣваніемъ, имѣла громаднѣйшее значеніе для правильнаго пониманія явленій окисленія (стр. 37). Съ другой стороны, примѣненіе ртутной ванны для изслѣдованія газовъ сразу привело къ открытію цѣлаго ряда неизвѣстныхъ до тѣхъ поръ веществъ (стр. 176).

До нашихъ дней ртуть не утратила своего значенія для научной практики. Жидкое свойство, довольно значительная химическая устойчивость, значительная плотность и т. д. обеспечиваютъ ей безпрестанное употребленіе въ физико-химическихъ аппаратахъ, изъ которыхъ можно назвать, какъ наиболее важные, термометръ и барометръ. Такъ какъ ртуть, какъ жидкій металлъ, не подвержена тѣмъ различіямъ, которыя обнаруживаютъ другіе металлы, благодаря обработкѣ, то она служитъ нормальнымъ металломъ въ электро-химическихъ аппаратахъ, и такимъ образомъ можно было бы указать еще много другихъ научныхъ примѣненій ртути.

Металлическая ртуть имѣетъ плотность 13,595 при 0°; ея тепловое расширеніе до температуры кипѣнія воды такъ близко къ пропорціональному расширенію газовъ, что въ этой области ртутный термометръ хорошо согласуется съ газовымъ. При—39,4° ртуть застываетъ въ твердый металлъ, похожій на серебро; при этомъ она легко обнаруживаетъ явленія переохлажденія (стр. 115). При 355° ртуть кипитъ въ атмосферическомъ давленіемъ; при многихъ измѣреніяхъ принимается въ расчетъ упругость пара ртути и при низкихъ температурахъ; слѣдующая таблица даетъ соотвѣствующія указанія:

0°	0,00002 сант.	150°	0,29 сант.
30	0,00013	200	1,82
40	0,0007	250	7,58
60	0,0028	300	24,2
80	0,0093	350	66,3
100	0,0280		

Отсюда видно, что упругость до 100° мала, именно менѣе одного миллиметра.

На воздухѣ ртуть ведетъ себя вообще, какъ „благородный“ металлъ, т.-е. сама собой не окисляется. Впрочемъ, это соблюдается не во всей строгости, потому что при продолжительномъ нагрѣваніи, около 300°, ртуть медленно покрывается красными кристаллами окиси ртути. Вода, находящаяся въ соприкосновеніи со ртутью, пріобрѣтаетъ ядовитыя свойства. Неизвѣстно только, зависитъ ли это отъ растворенія въ водѣ слѣдовъ образующейся окиси, или отъ растворенія самого металла¹⁾.

Соединительный вѣсъ ртути опредѣляется анализомъ окиси и чистой ртути— $Hg=200,3$. Плотность пара даетъ нормальный вѣсъ 200,

¹⁾ Нужно считать несомнѣннымъ, что металлическая ртуть, какъ таковая, можетъ растворяться въ водѣ. Дѣло въ томъ, что все газы растворимы въ водѣ; такъ какъ ртуть и при комнатной температурѣ имѣетъ замѣтную, хотя и малую, упругость пара, то паръ ея долженъ растворяться въ водѣ. Но между растворомъ жидкой и паробразной ртути нѣтъ никакой разницы, потому что для раствора имѣетъ значеніе дѣйствительное состояніе, а не первоначальныя состоянія его составныхъ частей.

т.-е. оба оказываются равными. Велѣдствіе низкой точки кипѣнія, ртуть была первымъ металломъ, у котораго было установлено это замѣчательное отношеніе (стр. 451).

Чистая ртуть не смачиваетъ стекла; но если въ ней растворены посторонніе металлы, то она покрывается тонкимъ слоемъ окиси, который производитъ то, что ртуть на стеклѣ и другихъ поверхностяхъ не разливается въ шаровидныхъ капляхъ, но вытягивается въ нити; это служитъ очень чувствительнымъ признакомъ чистоты металла.

* Для очистки ртути (такая задача часто является въ лабораторіи) ее взбалтываютъ съ разведенной сѣрной кислотой, прибавляя время отъ времени растворъ двухромовокислаго калия, затѣмъ промываютъ много разъ водой и слегка нагреваютъ, чтобы выеушнить. Такимъ путемъ быстро удаляются сильныя загрязненія. Довольно чистый металлъ пропускаютъ мелкими каплями черезъ аппаратъ (рис. 116), наполненный слабымъ растворомъ азотнокислой закиси ртути. Эти методы основаны на томъ, что употребляемые окислительныя средства окисляютъ примѣняемые металлы раньше, чѣмъ ртуть; для этого ртуть должна находиться въ тонко раздробленномъ состояніи.

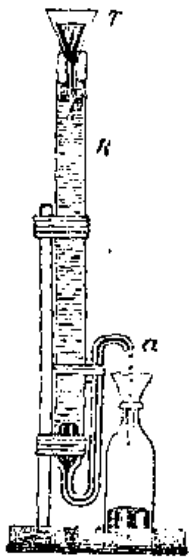


Рис. 116.

Ионы ртути. Ртуть даетъ два элементарныхъ іона, іонъ закиси Hg' и іонъ окиси Hg'' . Первый по своимъ свойствамъ подходит къ іону закиси мѣди и іону серебра, а второй не обнаруживаетъ болѣе или менѣе близкой связи съ другими металлами. Въ концентрированныхъ растворахъ іонъ закиси, можетъ быть, является удвоеннымъ двузначнымъ іономъ Hg_2'' , въ разведенныхъ — однозначнымъ Hg' ; ради простоты и пока не выяснены соответствующія отношенія у другихъ однозначныхъ іоновъ тяжелыхъ металловъ, приходится пользоваться простымъ способомъ начертанія, тѣмъ болѣе, что это не противорѣчитъ разсматриваемымъ здѣсь экспериментальнымъ фактамъ.

Іонъ закиси ртути Hg' образуется, если при приготовленіи ртутныхъ солей имѣется избытокъ металлической ртути. Самымъ удобнымъ растворителемъ ртути оказывается разведенная азотная кислота; съ выдѣленіемъ окиси азота (стр. 314) образуется азотнокислая закись ртути, если избѣгать слишкомъ большой концентрации азотной кислоты и повышения температуры. Если же по указаннымъ причинамъ образовалась соль окиси, то для превращенія ея въ соль закиси достаточно продолжительнаго стоянія раствора съ избыткомъ ртути; при этомъ почти сполна происходитъ реакція: $Hg'' + Hg = 2Hg'$.

Напротивъ, въ отсутствіи ртути іонъ закиси легко окисляется въ іонъ окиси.

По виду раствора обоихъ іоновъ нельзя различить, потому что оба они безцвѣтны. Но соединенія ихъ съ одинаковыми анионами иногда различаются по растворимости, и на этомъ можно обосновать ихъ отличіе.

Для высших и низших организмов оба іона оказываются сильными ядами. Но такъ какъ іонъ закиси даетъ весьма трудно растворимое соединеніе съ весьма распространеннымъ въ организмѣ хлоридъ-іономъ, отчего концентрація іона закиси ртути, а равно и его дѣйствіе доводится до необычайно малой величины, то въ дѣйствительности ртутныя отравленія происходятъ почти исключительно отъ іона окиси ртути.

Соединеніе закиси ртути. Изъ растворовъ солей закиси основанія осаждаютъ чернаго цвѣта закись ртути Hg_2O . Гидратъ ея, который можно было бы ожидать, настолько неустойчивъ, что его нельзя съ достовѣрностью обнаружить; повидимому, онъ сейчасъ же вслѣдъ за образованиемъ переходитъ въ ангидридъ. Закись ртути—черный, непостоянный порошокъ, который при продолжительномъ сохраненіи (быстро—на солнечномъ свѣтѣ) превращается въ окись ртути и металлическую ртуть: $Hg_2O = HgO + Hg$.

Основные свойства этого окисла выражены слабо, такъ какъ закисныя соли, растворимыя въ водѣ, гидролизуются съ образованиемъ трудно растворимыхъ осадковъ основныхъ солей. Для полученія прозрачныхъ растворовъ, необходимо прибавлять избытокъ свободной кислоты.

Это касается, напримеръ, азотнокислой закиси ртути, $HgNO_3$, легко получаемой раствореніемъ ртути въ разведенной кислотѣ. Изъ раствора, содержащаго избытокъ кислоты, кристаллизуется на холоду соль $HgNO_3$; но если попробовать снова растворить ее въ водѣ, то выдѣляется бѣлый осадокъ основнаго нитрата, и тѣмъ обильнѣе, чѣмъ больше относительное количество взятой воды. Прибавляя азотной кислоты, снова можно получить прозрачный растворъ, и наблюдается известная, зависящая отъ температуры, концентрація свободной азотной кислоты, при которой не происходитъ разложенія соли.

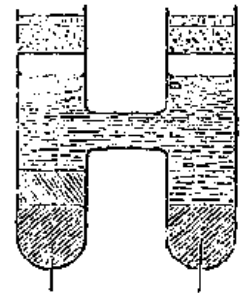


Рис. 117.

Сѣрниокислая закись ртути, Hg_2SO_4 , въ водѣ очень трудно растворимая соль, получается при нагреваніи ртути съ сѣрной кислотой; половина сѣрной кислоты дѣйствуетъ при этомъ, какъ окислитель, и переходитъ въ сѣристый газъ и воду, другая половина даетъ сѣрнокислую закись ртути, выдѣляющуюся въ видѣ бѣлаго кристаллическаго порошка. При отмываніи избытка сѣрной кислоты послѣ того, какъ удалена главная масса кислоты, начинается гидролизъ и соль окрашивается въ темный цвѣтъ.

Этой солию пользуются, какъ исходнымъ веществомъ для полученія другихъ ртутныхъ соединеній и для приготоуленія электрическихъ нормальныхъ элементовъ.

* Такие нормальные элементы служатъ для того, чтобы всегда имѣть въ распоряженіи определенную величину электрическаго напряженія для измѣрительныхъ цѣлей. Наиболѣе употребительный изъ этихъ элементовъ представленъ на рис. 117. Въ одномъ колѣнѣ аппаратъ содержитъ ртуть, покрытую сверху сѣрниокислой закисью ртути, въ другомъ— $12\frac{6}{10}$ сплавъ кадміи со ртутью; остальное пространство заполнено насы-

шеннымъ растворомъ сѣрникоислаго кадмія, къ которому прибавлено немного кристаллическаго сѣрникоислаго кадмія. Напряженіе такого элемента равняется 1,0186 вольтъ; при употребленіи до шѣкоторой степени чистыхъ веществъ оно получается съ точностью до одной десятичной своей величины и мало измѣняется отъ температуры.

Хлористая ртуть, $HgCl$, — бѣлаго цвѣта, въ водѣ крайне трудно растворимая соль, очень давно употребляемая въ медицинѣ подъ названіемъ каломеля. Благодаря незначительной растворимости, она пропикаетъ въ организмъ только медленно, а потому производитъ соответственно легкія дѣйствія; на этомъ основывается ея медицинское примѣненіе.

Каломель получается при дѣйствіи хлора - іона на растворимыя соли закиси; соли закиси ртути осаждаются не только нейтральными хлористыми солями, но и также сложна соляной кислотой. Обратное кислоты замѣтно не дѣйствуютъ на каломель. Такое отношеніе можно предполагать заранее, потому что растворимость трудно растворимыхъ солей въ кислотахъ основывается, какъ мы видѣли, на томъ, что ихъ аніоны могутъ образовать съ подородомъ прибавленной кислоты координарующія соединенія, такъ что концентрація аніона уменьшается, а потому произведеніе растворимости понижается. Въ данномъ случаѣ этого не можетъ быть, такъ какъ аніонъ каломеля, Cl' , принадлежитъ самой сильной кислотѣ, слѣдовательно, и при прибавленіи подорода іона онъ не можетъ быть переведенъ въ замѣтномъ размѣрѣ въ координарованное состояніе. Вслѣдствіе этого, даже отъ прибавленія сильной кислоты произведеніе растворимости раствора каломеля, въ сущности, не измѣняется и его растворимость не увеличивается.

Если каломель обработать *концентрированнымъ* растворомъ хлористаго натра или соляной кислотой, то довольно замѣтное количество переходитъ въ растворъ; одновременно выдѣляется немного ртути. Эта реакція будетъ разъяснена при іодистомъ соединеніи, гдѣ она выступитъ гораздо яснѣе.

Сѣрникоислая закись ртути при обливаніи растворомъ хлористаго натра или соляной кислотой также переходитъ въ каломель, потому что послѣдній гораздо труднѣе растворимъ; обыкновенно каломель готовится возгонкой сѣрникоислой соли съ хлористымъ натромъ, причемъ каломель сублимируется въ видѣ полупрозрачныхъ, блестящихъ, какъ алмазъ (вслѣдствіе высокаго коэффициента преломленія), кристаллическихъ массъ. Но такъ какъ обыкновенно въ немъ находится большая или меньшая примѣсь хлорной ртути, то для медицинскаго примѣненія каломель необходимо предварительно тщательно выщелачивать водой, чтобы удалить растворимую очень ядовитую хлорную ртуть.

* Каломель легко превращается въ паръ, потому что плотность пара давно была опредѣлена. Она даетъ нормальный вѣсъ 235, соответственно простой формулѣ $HgCl$. Съ пресѣе господствовавшимъ взглядомъ, по которому различные элементы должны обладать лишь опредѣленною неизмѣнною значимостью, результатъ находился въ противорѣчій, потому что ртуть считалась постоянно двузначной; удвоенную формулу Hg_2Cl_2 , напротивъ, можно было бы совмѣстить съ двузначностью ртути, формулируя ея составъ $HgCl - HgCl$. Потому происходили оживленные

споры, однородное ли вещество — паръ каломеля, или же онъ распадается, по уравненію $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$, на хлорную ртуть, и ртуть. До сихъ поръ еще не достигнуто количественнымъ путемъ безусловно вѣрнаго рѣшенія.

Съ каломелемъ имѣеть сходство бромистое и іодистое соединеніе. Последнее представляетъ зеленоватый порошокъ, который легче всего получить растираніемъ ртути и іода въ отношеніи соединительныхъ вѣсовъ и который очень легко распадается на іодную ртуть и ртуть.

Соли окиси ртути получаются изъ закисныхъ солей окисленіемъ. При раствореніи ртути въ концентрированной и нагрѣтой азотной кислотѣ образуется нитратъ окиси ртути, $Hg(NO_3)_2$, который получается изъ выпареннаго раствора въ безцвѣтныхъ кристаллахъ. Точно такъ же сѣрнокислая закись ртути при нагрѣваніи съ избыткомъ сѣрной кислоты, опять выдѣляетъ SO_3 , переходитъ въ соль окиси: $Hg_2SO_4 + 2H_2SO_4 = 2HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

Соли окиси гидратируются въ еще гораздо большей степени, чѣмъ соли закиси. Такъ какъ здѣсь основныя соли отличаются желтой окраской, то наступленіе разложенія легко наблюдается. Если, несмотря на это, известна рядъ солей окиси, которыя могутъ растворяться въ водѣ безъ этого признака разложенія, то это зависитъ отъ особенныхъ отношеній, которыя сейчасъ придется разсмотрѣть.

Изъ окисныхъ солей съ помощью растворимыхъ основаній получается окись ртути HgO ; гидратъ окиси неизвестенъ; поэтому опять нужно допустить, что хотя окъ и образуется сначала, но сейчасъ же переходитъ въ ангидридъ.

Окись ртути—желтый или красный порошокъ, цвѣтъ котораго зависитъ отъ размѣровъ измельченія; если она осаждается на холоду, то цвѣтъ—желтый; при нагрѣваніи уже можетъ получаться оранжевый осадокъ. Въ видѣ краснаго кристаллическаго порошка при слабомъ накачиваніи нитратовъ, $Hg(NO_3)_2$ и $HgNO_3$, съ выдѣленіемъ перекиши азота и кислорода (стр. 614) получается окись ртути, и легко можно произвести полное разложеніе, не достигая температуры, при которой окисъ ртути распадается на металлъ и кислородъ.

Какъ уже неоднократно указывалось, окись ртути образуется прямо изъ ртути и кислорода при 300° . Однако, реакція идетъ очень медленно. При этомъ между ртутью, кислородомъ и окисью ртути устанавливается химическое равновѣсіе, зависящее отъ температуры и, смотря по температурѣ и давленію, можно направлять реакцію въ томъ или другомъ смислѣ.

Приготовленіе *азотнокислой окиси ртути* было уже указано. Подъ вліяніемъ воды образуется основная соль $Hg_3(NO_3)_2(OH)_4$, которая при раствореніи въ соляной кислотѣ даетъ прозрачную жидкость.

То же самое относится и къ *сульфату окиси ртути* $HgSO_4$. Основная соль, получающаяся изъ нейтральной при дѣйствіи воды въ видѣ кристаллическаго желтаго осадка, имѣеть соответственный составъ $Hg_3SO_4(OH)_4$ и подъ названіемъ Tyrosium minerale находитъ медицинское примѣненіе.

Въ рѣзкомъ противорѣчій съ такимъ отношеніемъ ртутныхъ солей кислородныхъ кислотъ находятся галогенныя соединенія. Онѣ раство-

ряются въ водѣ безъ замѣтнаго гидролиза, если только онѣ растворимы, и ничего общаго не имѣютъ съ разлагаемостью перинхъ.

Объясненіе получается, если опредѣлять электропроводности растворовъ этихъ веществъ. Она оказывается очень малой, и отсюда слѣдуетъ, что здѣсь мы имѣемъ дѣло съ солями, которыя, въ противоположность подавляющему большинству этихъ веществъ, незначительно распадаются на свои іоны; поэтому онѣ могутъ обнаруживать реакцію іоновъ лишь въ очень ограниченной степени.

Сравнительно больше всѣхъ диссоциируетъ хлорная ртуть, $HgCl_2$. Это соединеніе также очень давно извѣстно; оно беретъ свое названіе *подвій сублиматъ* (сулема) отъ своихъ очень ядовитыхъ свойствъ и отъ способа приготовленія (см. стр. 626).

Хлорная ртуть—бесцвѣтная, кристаллическая соль, въ водѣ не очень растворима, имѣетъ значительную плотность (7,2); растворы ея оказываются очень ядовитыми какъ для вышихъ, такъ и для низшихъ организмовъ. Поэтому она въ очень широкомъ размѣрѣ примѣняется въ медицинѣ, какъ дезинфицирующее средство, т.-е. для убиванія споръ вредныхъ микроорганизмовъ; примѣненіе, однако, ограничено тѣмъ, что она очень ядовита и для человѣка. Малые количества производятъ специфическое медицинское дѣйствіе.

При 265° сулема плавится, а при 307° кипитъ, такъ что она легко улетучивается и такимъ образомъ можетъ очищаться. Плотность ея пара даетъ нормальный вѣсъ 271, по формулѣ $HgCl_2$.

* Растворы сублимата довольно легко восстанавливаются въ казюмель. Особенно интересно это восстановленіе павелевой кислотой (стр. 396), которое переходитъ съ измѣримою скоростью только на свѣту, въ темнотѣ же, напротивъ, практически прекращается. Поэтому реакціей пользуются, какъ средствомъ для измѣренія химическаго дѣйствія свѣта или какъ химическимъ фотометромъ; реакція выражается уравненіемъ. $2HgCl_2 + C_2O_4H_2 = 2HgCl + 2CO_2 + 2HCl$. При этомъ образуется углекислый газъ и соляная кислота; для устраненія вреднаго дѣйствія соляной кислоты употребляютъ не свободную павелевую кислоту, но ея соль, напримѣръ, амміачную. Однако, показанія этого фотометра также только субъективны (стр. 557).

Растворимыя сильныя основанія изъ растворовъ Hg солей осаждаютъ окись ртути, однако, при количественномъ изслѣдованіи оказывается, что она выдѣляется не сполна, но нѣсколько меньше. Обратню, окись ртути растворяется въ растворахъ хлористыхъ металловъ, образуя жидкости съ сильной щелочной реакціей. Это зависитъ отъ того, что растворъ хлорной ртути содержитъ лишь очень мало іона Hg^{++} ; если прибавить какой-нибудь щелочи, т.-е. OH^{-} , то должна быть лишь опредѣленная, конечная концентрація послѣдняго прежде, чѣмъ будетъ достигнуто произведеніе растворимости окиси ртути и она станетъ осаждаться. Обратню, когда прибавленъ къ водному раствору окиси ртути (изъ которомъ нужно допустить іоны Hg^{++} и OH^{-}) хлоръ-іонъ, то большая часть имѣющагося іона Hg^{++} превращается въ недиссоциирующую хлорную ртуть, и въ растворѣ должно перейти больше хлорной ртути, чтобы опять установилось произведеніе растворимости. Это повторяется и

когда, въ концѣ-концовъ, достигается равновѣсіе, то въ растворѣ присутствуютъ замѣтное количество $ОН'$ изъ окиси ртути.

Хлорная ртуть крайне устойчива къ концентрированной серной кислотѣ и даже при нагреваніи не происходитъ выдѣленія слѣдовъ хлористаго водорода. Столь же мало дѣйствуетъ концентрированная азотная кислота, которая въ иныхъ случаяхъ разлагаетъ хлористыя соли съ выдѣленіемъ хлора и хлористаго нитрозила (стр. 326). Оба факта объясняются весьма малой электролитической диссоціаціей хлорной ртути.

Съ хлористыми щелочами хлорная ртуть кристаллизуется, давая соединенія, стоящія, повидимому, въ срединѣ между обыкновенными двойными солями, составныя части которыхъ существуютъ въ растворѣ рядомъ другъ съ другомъ, и комплексными солями, іоны которыхъ образуются путемъ комбинаванія одной соли съ іономъ другой соли. Значитъ, одна часть солей совместно находится въ растворѣ, а другая связывается въ указанные комплексныя соединенія, и количественныя отношенія обѣихъ частей зависятъ отъ температуры и концентраціи.

* Такое представленіе, строго говоря, применимо ко всемъ двойнымъ и комплекснымъ солямъ, и онѣ различаются только тѣмъ, что сильно преобладаетъ та или другая часть. У вышеупомянутыхъ соединеній ртути, повидимому, имѣется очень рѣдкій случай, что обѣ части оказываются въ одинакомъ приблизительно размѣрѣ.

Комплексныя соли, которыя здѣсь можно допустить, представляютъ собой щелочныя соли аніоновъ $HgCl_3'$ и $HgCl_4''$. Изъ растворовъ смѣшанныхъ отдѣльныхъ солей получаютъ, смотря по концентраціи и температурѣ, соединенія того или другого типа, напримеръ, $KHgCl_3$ и K_2HgCl_4 , и потому нужно принять, что оба существуютъ въ растворѣ одновременно. Если почему-либо выдѣляется то или другое изъ этихъ соединеній, то равновѣсіе въ растворѣ нарушается; оно устанавливается вновь на счетъ наличныхъ веществъ и такъ далѣе. Подробныхъ изслѣдованій отношеній равновѣсія пока еще не имѣется.

* Эти отношенія имѣютъ значеніе для примененія сублимата при дезинфекціи. Оказалось, что ядовитое дѣйствіе ртутныхъ солей пропорціонально концентраціи іона Hg'' . Отъ прибавленія хлористыхъ щелочей концентрація іона окиси ртути (Hg'') во всякомъ случаѣ уменьшается, будетъ ли то происходить вслѣдствіе образованія сейчасъ названныхъ комплексныхъ іоновъ, или же благодаря уменьшенію диссоціаціи вслѣдствіе дѣйствія массы хлора-іона. Слѣдовательно, часто применяемое прибавленіе хлористаго натра къ сублимату производитъ всегда уменьшеніе ядовитаго дѣйствія (при одинаковомъ содержаніи ртути) сравнительно съ чистымъ растворомъ сублимата, и необходимо въ данномъ случаѣ помнить о такомъ явленіи, чтобы не сдѣлать ошибки при оцѣнкѣ дезинфицирующей силы данного раствора.

Образованіе соответствующихъ солей хлорортутно-водородной кислоты можно наблюдать, обрабатывая хлорную ртуть концентрированной соляной кислотой. Въ такомъ случаѣ она растворяется въ значительномъ количествѣ съ замѣтнымъ выдѣленіемъ тепла и растворъ перестаетъ дымить, слѣдовательно, содержитъ меньше свободной соляной кислоты. При охлажденіи масса застываетъ въ кристаллы состава H_2HgCl_3 .

Съ окисью ртути хлорная ртуть вступаетъ въ соединеніи *хлоркии*, имѣющія общую формулу $mHgCl_2 \cdot nHgO$, гдѣ $m : n$ можетъ измѣняться отъ 6 : 1 до 1 : 2. Получаются различные соединенія, если измѣняющіяся количества окиси обрабатывать болѣе или менѣе концентрированными растворами хлорной ртути при различныхъ температурахъ. Соединенія болѣе богатая окисью—краснаго цвѣта, бурога и до чернаго, въкоторыя—фіолетоваго, болѣе богатая хлорной ртутью—болѣе яркаго цвѣта до блѣдно-желтаго. Въ то время, какъ послѣднія въ водѣ отдають хлорную ртуть, первыя—только въ незначительной степени, такъ что водный растворъ хлорной ртути при взбалтываніи съ окисью ртути теряетъ почти всю хлорную ртуть. Эта реакція имѣетъ мѣсто при полученіи хлорноватистой кислоты изъ хлорной воды съ окисью ртути.

Бромная ртуть, $HgBr_2$, — бѣлая, очень мало растворимая соль, очень похожая на сулему; она получается легко изъ элементовъ и во всѣхъ химическихъ отношеніяхъ такъ близко стоитъ къ сулемѣ, что вышесказанное можно повторить почти дословно. Электролитическая диссоціація еще меньше, способности же образоватъ комплексныя соединенія — больше.

Іодная ртуть, HgI_2 , — вещество краснаго цвѣта, очень мало растворимое въ водѣ (1 : 120), но легко растворяющееся въ спирту, при испареніи спирта осаждается въ красныхъ кристаллахъ правильной системы. Получается проще всего растираніемъ ртути и іода въ отношеніи 4 : 5 по вѣсу.

При нагреваніи выше 126° оно желтѣетъ, принимая иную форму кристалловъ; при сохраненіи на холоду снова переходитъ въ красную форму. Такимъ образомъ, здѣсь мы имѣемъ энантиотропное вещество, и 126° —температура перехода, отдѣляющая другъ отъ друга двѣ области устойчивости (стр. 250).

* Между тѣмъ, если оставить образоваться твердую іодную ртуть какии-нибудь путемъ при низкой температурѣ, то всегда получается сперва *желтая* форма. Это одинъ изъ самыхъ яркихъ примѣровъ, не разъ наблюдававшихся правила, по которому сперва появляются неустойчивыя формы, что легко наблюдается при осажденіи сулемы іодистымъ калиемъ; сперва получается ярко желтый осадокъ, который въ нѣсколько моментовъ превращается въ красный. Болѣе продолжительное время сохраняется желтая форма при осажденіи спиртоводнаго раствора соли; вследствие тонкаго раздробленія, получается осадокъ очень ярко-желтый, почти бѣлый. Превращеніе въ устойчивую красную форму сильно ускоряется подѣ влияніемъ свѣта; сосудъ съ ярко-желтымъ осадкомъ краснѣетъ, если выставить его на свѣтъ, въ нѣсколько мгновеній на сторону, обращенной къ солнцу.

¶ При испареніи красной соли паръ спущается въ холодныхъ мѣстахъ всегда сначала въ желтой формѣ. Это происходитъ однако, получается ли паръ изъ красной, или желтой формы; значить, въ видѣ паровъ уже не оказывается различія твердыхъ формъ.

Іодная ртуть—очень прочное соединеніе, которое мало измѣняется разведенными растворами обыкновенныхъ реагентовъ. Это зависитъ отъ того, что она еще меньше распадается на іоны, чѣмъ хлорная

ртути. Обратио она чрезвычайно легко образуется изъ своихъ составныхъ частей.

Съ іодистыми соединениями другихъ металловъ HgJ_2 даетъ весьма устойчивыя комплексныя соединенія, которыя разсматриваются ниже.

Въ рѣзкомъ противорѣчій съ большою устойчивостью хлорной, бромной и іодной ртути находится отношеніе *фторной* ртути. Правда, ртуть растворяется въ избыткѣ плавиковою кислоты, но уже при разжиженіи водою выдѣляется желтаго цвѣта основная соль, и если ее обрабатывать дальнѣйшимъ количествомъ воды, то остается чистая окись ртути, свободная отъ фтористыхъ соединеній. Такое отношеніе, свойственное кислороднымъ солямъ ртути, указываетъ на значительное отличіе фтора отъ другихъ галогеновъ (стр. 234).

Сѣрнистая ртуть. Въ то время, какъ сѣрнистое соединеніе, соответствующее закиси, неизвѣстно, соединеніе окиси, Hg_2S , очень устойчивое вещество, легко образуется, въ природѣ встрѣчается и извѣстно съ давнихъ поръ.

* При дѣйствіи сѣроводорода на соли закиси также образуется чернй осадокъ, но при болѣе тщательномъ изслѣдованіи онъ оказывается смѣсью сѣрнистой окиси ртути и металлической ртути. Можно допустить, что сначала образующаяся сѣрнистая закись ртути распадается:
 $Hg_2S = HgS + Hg$.

Сѣрнистая ртуть изучается въ видѣ чернаго порошка при растираніи обѣихъ составныхъ частей. Равнымъ образомъ она получается осажденіемъ ртутныхъ соединеній сѣроводородомъ. При этомъ безразлично, имѣетъ ли растворъ кислую, или нейтральную реакцію; такъ какъ сѣрнистая ртуть крайне трудно растворима, а потому кислоты замѣтно не вліяютъ на ея осажденіе. Отъ другихъ сѣрнистыхъ металловъ она отличается тѣмъ, что не обнаруживаетъ ни малѣйшей склонности окисляться на воздухѣ; это — гораздо болѣе устойчивое соединеніе, чѣмъ сульфатъ ртути, который могъ бы получаться при окисленіи.

Въ природѣ встрѣчается сѣрнистая ртуть въ сравнительно большихъ количествахъ; она образуетъ важнѣйшую ртутную руду и называется *киноварь*. Чистая киноварь кристаллизуется въ гексагональной системѣ въ сѣро-красныхъ, металлически блестящихъ массахъ, которыя при растираніи даютъ красивый красный порошокъ. Это только иная форма сѣрнистой ртути; чернй продуктъ можно считать за аморфную форму.

Какъ можно понять изъ первоначальнаго образованія черной формы сѣрнистой ртути, это—болѣе неустойчивая форма, а красная кристаллическая форма—болѣе устойчивая. Это выходитъ на основаніи самопроизвольнаго перехода первой формы во вторую. Если черную сѣрнистую ртуть облить сѣрнистой щелочью (въ ней сѣрнистая ртуть нѣсколько растворима), то спустя нѣкоторое время въ черномъ порошокѣ образуются красныя пятна, которыя разрастаются, пока вся масса не станетъ красной, т. е. не превратится въ кристаллическую форму.

* Черная сѣрнистая ртуть, какъ менѣе устойчивая форма, должна лучше растворяться во всѣхъ растворителяхъ, нежели красная. Слѣдовательно, если жидкость насыщена по отношенію черной формы, то

она пересыщена относительно менше растворимой красной, и если гдѣ-нибудь немного красной формы имѣется или образуется, то тамъ должна дальнѣе выдѣляться красная форма. Благодаря этому, растворъ становится пересыщеннымъ относительно черной формы, и осаждение и раствореніе чередуются до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ сполна неустойчивая форма. Итакъ, эти превращенія вообще ускоряются, благодаря растворителямъ, такъ какъ они принимаютъ посредничество, между тѣмъ какъ въ противномъ случаѣ другъ на друга могутъ вліять лишь количества обѣихъ формъ, находящаяся въ непосредственномъ соприкосновеніи.

Кинноварь, благодаря своему красному цвѣту, служитъ краской, между тѣмъ она не очень устойчива къ дѣйствию свѣта. Обѣ формы сѣрнистой ртути замѣтно нерастворимы въ разведенныхъ кислотахъ, азотная кислота также не дѣйствуетъ; въ царской водкѣ или другихъ реактивахъ, выдѣляющихъ хлоръ, напротивъ, онѣ растворяются. Такое отношеніе связано съ малой прочностью кислородныхъ солей ртути и большой устойчивостью галогенныхъ соединений. Этимъ пользуются для отдѣленія въ анализѣ ртути отъ другихъ металловъ, сѣрнистыя соединения которыхъ нерастворимы въ разведенныхъ кислотахъ, потому что всѣ другіе сѣрнистые металлы этой группы растворяются азотной кислотой.

* Въ концентрированныхъ растворахъ сѣрнистыхъ щелочей сѣрнистая ртуть растворяется хорошо; при разжиженіи она почти сполна выпадаетъ въ видѣ черной формы. Явленіе основывается на образованіи тио-соли, т.-е. солеобразнаго соединенія, въ которомъ сѣра стоитъ на мѣстѣ кислорода (стр. 398). Въ этомъ отношеніи ртуть представляетъ переходъ къ металламъ слѣдующей группы, въ которой это является общимъ правиломъ, и соответствующія соединенія могутъ существовать и при сильномъ разжиженіи (см. ниже).

При пропусканіи сѣроводорода въ растворахъ солей окиси ртути осаждаются сперва бѣлые осадки, которые при дальнѣйшемъ дѣйствіи H_2S желтѣютъ, краснѣютъ и, наконецъ, чернѣютъ. Здѣсь, получаются соединенія сѣрнистой ртути съ имѣющимися солями окиси ртути въ измѣняющихся отношеніяхъ, которыя затѣмъ, разлагаясь сѣроводородомъ, переводятся въ чистую сѣрнистую ртуть. Отношеніе очень характерно и можетъ служить для непосредственнаго открытія ртути при осажденіи сѣроводородомъ.

Въ природѣ сѣрнистая ртуть встрѣчается отчасти въ хорошихъ кристаллахъ кинновари, отчасти смѣшанна съ другими сульфатами (*ртутная печеночная руда*). Изъ нихъ металлическая ртуть добывается простымъ обжиганіемъ; сѣра при этомъ переходитъ въ сѣрнистый газъ, а ртуть возгоняется въ металлическомъ видѣ; сгущеніемъ паровъ получаютъ сырую ртуть, которую прожимаютъ черезъ кожу и такимъ образомъ механически очищаютъ.

Цианистая ртуть, $Hg(CN)_2$, безцвѣтная соль, довольно легко растворяется въ водѣ, но не показываетъ реакцій іоновъ CN^- и Hg^{++} . Значитъ, соль не диссоциируетъ электролитически; это подтверждается тѣмъ, что водный растворъ не проводитъ тока и пониженіе точки замер-

звѣнія даетъ полный нормальный вѣст. 252, т.-е. также доказываетъ отсутствіе всякаго расщепленія.

Нельзяъримо малая диссоціація производитъ то, что соединеніе образуется повсюду, гдѣ встрѣчаются іоны CN^{\cdot} и Hg^{\cdot} , хотя бы въ очень малой концентраціи. Такъ, напримѣръ, берлинская лазурь (стр. 553) сейчасъ же разлагается при кипяченіи съ водой и окисью ртути, причемъ растворяется цианистая ртуть и выдѣляется окись желѣза. Этой реакціей пользуются также для полученія цианистой ртути.

При нагреваніи въ твердомъ видѣ соль разлагается на газообразный цианъ и ртуть, которая возгоняется въ болѣе холодныя части аппарата. Разложеніе представляетъ удобный способъ полученія циана (стр. 499); часть циана при этомъ полимеризуется и выдѣляется въ видѣ темно-бурого порошка параціана.

Если смѣшать растворъ цианистой ртути съ какой-либо цианистой щелочью, то происходитъ довольно значительное выдѣленіе тепла, что указываетъ на образованіе новаго соединенія, которое можно получить также въ твердомъ видѣ: калийное соединеніе имѣетъ составъ $K_2Hg(CN)_4$; это есть соль аніона $Hg(CN)_4^{\cdot}$, аналогичнаго по составу съ аніономъ никкеля (стр. 587).

Соотвѣтствующая кислота $H_2Hg(CN)_4$ не очень прочна и легко распадается на цианистую ртуть и синильную кислоту.

Комплексныя соединенія ртути. Какъ можно предполагать на основаніи малой диссоціаціи галогидныхъ соединеній ртути, этотъ металлъ долженъ обнаруживать большую склонность давать сложные соединенія, водные растворы которыхъ содержатъ крайне незначительныя количества Hg^{\cdot} -іона и въ которыхъ ртуть образуетъ составную часть комплексныхъ іоновъ, соотвѣтственно солей. Такія комплексныя соединенія мы встрѣчаемъ, съ одной стороны, у галогидныхъ производныхъ; съ другой— събра и азотъ также имѣютъ способность къ образованію разнообразныхъ соединеній съ ртутью. Благодаря большому числу различныхъ веществъ такого рода, здѣсь ихъ нельзя разсматривать полностью и достаточно характеризовать важнѣйшіе типы.

Три болѣе тяжелыхъ галоида образуютъ такого рода комплексы, прочность которыхъ возрастаетъ съ соединительнымъ числомъ галоида. Важнѣйшій встрѣчающійся здѣсь типъ выражается формулою H_2HgA_4 , гдѣ A —галогидъ. Достаточно наложить отношеніи у іодистаго соединенія, наиболѣе прочнаго и представляющаго, благодаря трудной растворимости іодной ртути, наиболѣе ясныя явленія (ср. стр. 630).

Іодная ртуть легко растворяется въ водныхъ растворахъ, содержащихъ J^{\cdot} , и притомъ количественно тѣмъ больше, чѣмъ концентрированнѣе растворы. При разжиженіи выпадаетъ іодная ртуть, однако, въ растворѣ остается всегда немного больше, чѣмъ требуетъ отношеніе $HgJ_2 : 2J^{\cdot}$. Растворы блѣдно-желтаго цвѣта, но показываютъ реакціи ртути и при испаренія даютъ отчасти соотвѣтствующія твердыя соли, напримѣръ, K_2HgJ_4 ; онѣ содержатъ комплексный іонъ HgJ_4^{\cdot} .

Отъ прибавленія сильныхъ щелочей изъ раствора не осаждается окись ртути; окись ртути обильно растворяется, напримѣръ, въ растворѣ іодистаго калия, образуя сильно щелочную жидкость. При этомъ про-

исходить реакция: $4KJ + HgO + H_2O = K_2HgJ_4 + 2KOH$ или в ионахъ $4J^- + HgO + H_2O = HgJ_4^{2-} + 2OH^-$. Такой щелочный растворъ служить подъ названіемъ „Несселероваго реактива“ для открытія малыхъ количествъ амміака. Реакція основывается на образованіи новаго комплекснаго соединенія (см. ниже).

Подобныя комплексы, но менѣе прочныя, образуютъ бромъ и хлоръ.

* Образованіемъ прочныхъ комплексныхъ соединеній объясняются нѣкоторыя видимыя противорѣчія въ отношеніи ртутиныхъ соединеній. Такъ, было указано (стр. 628), что іодъ окисл въ присутствіи ртути переходитъ въ іодъ закиси. Но если іодистую ртуть обработать іодистымъ калиемъ, то, обратно, выделяется металлическая ртуть и половина ртути растворится въ видѣ іодной ртути. Реакція: $2HgJ + 2KJ = K_2HgJ_4 + Hg$; въ ионахъ: $2HgJ + 2J^- = HgJ_4^{2-} + Hg$; значитъ, дѣло идетъ не объ образованіи іона окиси ртути, но комплекснаго соединенія (по степени окисленія оно принадлежитъ въ ряду окиси), а потому нѣтъ и противорѣчія съ вышеуказанной реакціей между обоими іонами ртути.

* Однакоже дѣйствуютъ бромистая ртуть и бромистый калий, а также и хлористыя соединенія. Чѣмъ концентрированнѣе растворъ растворимой хлористой соли, тѣмъ больше онъ растворяетъ каломели, причемъ выделяется металлическая ртуть и (недиссоциирующая) хлорная ртуть растворяется. При сильныхъ физіологическихъ дѣйствіяхъ послѣдней соли значеніе этой реакціи важно для медицины.

* Еще легче, конечно, каломель растворяется іодистымъ калиемъ и всеми другими жидкостями, содержащими іодъ-іонъ.

Комплексныя амміачныя соединенія. Оба ряда соединеній ртути даютъ комплексы съ амміакомъ; однако, хорошо изслѣдованы только вещества ряда окиси.

Если дѣйствовать свободнымъ амміакомъ на соли закиси ртути, то онѣ чернѣютъ. Эта реакція походитъ на осажденіе закиси ртути основаніемъ; черныя осадки содержатъ между тѣмъ азотъ и могутъ быть разсматриваемы, какъ амміачныя соли, въ которыхъ два соединительныхъ вѣса водорода замѣщены двумя соединительными вѣсами ртути. Кромѣ этого ряда соединеній, есть еще другой, получающійся одновременно съ первымъ, такъ что составъ черныхъ осадковъ во многомъ отклоняется отъ простой схемы. Полученіе солей въ отдѣльности затрудняется тѣмъ, что онѣ нерастворимы, а потому не могутъ быть перекристаллизованы.

* Указаннымъ почернѣніемъ пользуются, какъ реакціей на амміакъ, причемъ помѣщаютъ въ изслѣдуемомъ газѣ бумажку, смоченную азотнокислой закисью ртути. Реакція, впрочемъ, менѣе чувствительна, чѣмъ съ лакмусовой бумагой.

Амміачные комплексы ряда солей окиси ртути можно представлять, какъ амміачныя соли, въ которыхъ водородъ амміака замѣщенъ ртутью, только здѣсь одинъ соединительный вѣсъ ртути, благодаря своей двузначности, замѣщаетъ по два соединительныхъ вѣса водорода. Получаются, такимъ образомъ, катионы: Hg_2N^+ , HgH_2N^+ и HgH_3N^+ .

Въ первомъ весѣ водородъ аммонія замѣщенъ ртутью, у второго половина; третій отвѣчаетъ, наконецъ, двумя соединительными вѣсами

аммонія, которые совместно потеряли два водорода и, вмѣсто нихъ, содержатъ одинъ соединительный вѣсъ ртути.

Гидратъ окиси, отвѣчающій иону Hg_2N^+ , получается при стояніи тонкаго порошка окиси ртути въ концентрированномъ амміакѣ. Безъ особенно замѣтнаго измѣненія (только цвѣтъ становится немного свѣтлѣе) происходитъ реакція: $2HgO + NH_3 = Hg_2N(OH) + H_2O$. Образовавшійся гидратъ окиси въ водѣ почти нерастворимъ, при нагреваніи взрываетъ и дѣлать съ большимъ трудомъ кислотъ также почти нерастворимыя соли, желтаго и до бурога цвѣта. Изъ нихъ наиболее извѣстна *йодистая соль*, такъ какъ она образуется въ видѣ бурога осадка при дѣйствіи амміака на щелочной растворъ йодной ртути въ йодистомъ калии (стр. 330). Уже крайне незначительныя количества амміака можно открыть такимъ путемъ по желто-бурому окрашиванію жидкости; этотъ методъ, по имени его автора названный песслеровской реакціей, служить какъ для открытія, такъ и для количественнаго опредѣленія очень малыхъ количествъ амміака, напримѣръ, въ питьевыхъ водахъ. Для количественной пѣли сравниваютъ окраску изслѣдуемой воды отъ реактива съ пѣлымъ рядомъ окрасокъ, которыя при тѣхъ самыхъ же условіяхъ, вызываютъ опредѣленные послѣдовательно взятые количества амміака (въ видѣ очень слабаго раствора хлористаго аммонія).

У двухъ другихъ типовъ наиболее извѣстны хлористыя соединенія; они образуются при осажденіи растворовъ суломы амміакомъ при разныхъ условіяхъ. Отъ прибавленія раствора ртутной соли на холоду къ избытку разведеннаго амміака осаждается соединеніе HgH_2NCl , хлористый меркураммоній, въ видѣ бѣлаго осадка, которое при нагреваніи, не плавясь, возгоняется съ разложеніемъ. Возгонъ состоитъ, главнымъ образомъ, изъ паломели, и смѣсь азота и амміака выдѣляется; послѣдній обыкновенно окрашиваетъ въ черный цвѣтъ, возгонъ каломеля: $6HgH_2NCl = 6HgCl + 4NH_3 + N_2$. Соединеніе прежде употреблялось, какъ медикаментъ, и называлось *неплазкой осадокъ* (Präcipitatum).

Если реакцію амміака производить въ присутствіи избытка хлористаго аммонія въ горячемъ растворѣ, то получается прозрачная жидкость, которая при охлажденіи осаждается въ мелкихъ кристаллахъ бѣлой соли, хлористаго меркур-дяммонія, $HgH_3N_3Cl_2$. Эту формулу можно разложить на хлорную ртуть + амміакъ, $HgCl_2 + 2NH_3$; однако, комплексная природа соединенія вытекаетъ изъ того, что съ растворомъ кали она не выдѣляетъ амміака и разлагается имъ только при сильномъ нагреваніи. Такъ какъ соль при нагреваніи плавится въ желтоватую жидкость, то ее назвали *плазкой осадкомъ* въ отличіе отъ вышеуказаннаго осадка.

Кромѣ названныхъ, есть еще другія соединенія ряда амміака, но они недостаточно изслѣдованы.

Другія комплексныя азотистыя соединенія. Въ качествѣ дальнѣйшей комплексной соли ртути въ ряду азота можно указать на $K_2Hg(NO_2)_4$, которая получается, если растворить окись ртути въ растворѣ азотистокислаго калия (при этомъ выдѣляется теплота), и устранить щелочную реакцію уксусной кислотой. Изъ раствора получается въ красивыхъ кристаллахъ ярко-желтая соль, имѣющая вышеуказанный составъ и легко ра-

створимая въ водѣ. Растворъ ея—нейтральный и можетъ нагреваться до кипѣнія, не разлагаясь, слѣдовательно, совершенно не обнаруживать гидролиза нейтральныхъ солей окиси ртути.

Далѣе, ртуть крайне легко вступаетъ въ органическія соединенія, содержащія имидныя группы NH . Получающіеся вещества также не показываютъ реакцій ртути, т. е. содержатъ ее въ видѣ комплекса. Такъ какъ они относятся къ органической химіи, то здѣсь достаточно указать на нихъ только для характеристики ртути.

Амидныя соединенія (группы NH_2) обнаруживаютъ такое же свойство, однако, въ значительно меньшей степени, чѣмъ имидныя.

Далѣе, сюда же относятся цианурныя соединенія; необходимое относительно ихъ было сообщено раньше (стр. 633).

Комплексныя соединенія съ сѣрой. Значительная прочность сѣрнистой ртути, указывающая на способность обоихъ элементовъ къ соединенію, сказывается въ образованіи комплексныхъ солей при взаимодействіи низшихъ кислородныхъ кислотъ сѣры съ ртутными соединеніями. Такъ, окись ртути растворяется съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла и основной реакціей въ нейтральныхъ соляхъ щелочныхъ металловъ сѣрнистой и сѣрноватистой кислоты; въ соляхъ обѣихъ легко растворяется большинство другихъ трудно растворимыхъ солей ртути. Причину слѣдуетъ искать въ исчезновеніи іона Hg^{++} и образованіи комплекснаго соединенія.

Растворяя окись ртути въ сѣрнестокислотомъ калии и кристаллизуя, получаютъ соль $K_2Hg(SO_3)_2$, калийную соль меркуросѣрнистой кислоты, $H_2Hg(SO_3)_2$; вмѣстѣ съ тѣмъ изъ растворъ получается вдвое кали; уже самое существованіе солей въ щелочныхъ растворахъ указываетъ на комплексное соединеніе ртути, такъ какъ изъ обыкновенной соли должна была бы выдѣляться окись ртути. Въ кислотомъ растворѣ происходитъ скоро разложеніе съ выдѣленіемъ сульфата закиси ртути.

Сложнѣе оказывается составъ твердой соли, получаемой при дѣйствіи окиси ртути на сѣрноватостокислый калий; ея составъ— $K_{10}Hg_3(S_2O_3)_4$, и еще по установленю, выражается ли этимъ составъ аніона, имѣющагося въ растворѣ, или же дѣло идетъ о двойной соли изъ какой-нибудь другой соли съ болѣе простымъ аніономъ и сѣрноватостокислымъ калиемъ, напримѣръ, $3K_2Hg(SO_3)_2 \cdot 2K_2S_2O_3$.

Эта соль очень устойчива въ щелочномъ растворѣ, а въ кислотомъ выдѣляется сѣрнистая ртуть, а именно при быстромъ выдѣленіи въ черной, при медленномъ въ красной формѣ. Причина этого лежитъ въ известныхъ принципахъ.

Термохимія ртути. Благодаря многимъ слабо диссоциированнымъ ртутнымъ соединеніямъ, термохимическія отношенія ртути представляютъ большее разнообразіе, чѣмъ другіе металлы. Особенно законъ термо-нейтральности (стр. 242), который во всей строгости приложимъ только къ солямъ, вполне распадающимся на свои іоны, здѣсь совершенно теряетъ свое значеніе; вмѣсто тепловатаго эффекта, равнаго 0, при смѣшиваніи двухъ нейтральныхъ солей наблюдаются большія или меньшія выдѣленія тепла, когда съ іонами ртути смѣшиваются тѣ іоны, которые даютъ съ іонами ртути недиссоциированныя соединенія.

Такъ, теплоты нейтрализаціи окиси ртути различными кислотами имѣютъ слѣдующія величины:

Азотная кислота	27J
Хлористоводородная кислота	79
Бромистоводородная кислота	146
Цианистоводородная кислота	130
Йодистоводородная кислота	192

Четыре первыхъ числа сравнимы, такъ какъ относятся къ растворимымъ веществамъ; послѣднее относится къ твердой іодной ртути, а потому оно оказывается больше на неизвѣстную теплоту осажденія (теплота растворенія съ обратнымъ знакомъ). Разности чиселъ указываютъ тепловые эффекты, получаемые при взаимномъ вытѣсненіи соответствующихъ іоновъ. Три галогидныхъ соединенія растворяются затѣмъ въ соответствующихъ галогидныхъ соляхъ калии съ слабымъ выдѣленіемъ тепла.

Теплоты образованія твердыхъ соединеній ртути: закиси ртути Hg_2O 93J(22,2K), хлористой ртути Hg_2Cl_2 262J(62,6K), бромистой ртути Hg_2Br_2 205J(49K), іодистой ртути Hg_2I_2 119J(28,4K), окиси ртути HgO 87J(20,7K), хлорной ртути $HgCl_2$ 223J(53,2K), бромной ртути $HgBr_2$ 169J(40K), іодной ртути HgI_2 102J(24,3K), сѣрнистой ртути HgS 20J(4,9K).

Весьма замѣчательно, что теплота образованія окиси ртути 87J, напротивъ, сѣрнистой ртути лишь 20J, тогда какъ послѣдняя несравненно устойчивѣе, чѣмъ первая.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ПЯТАЯ.

Серебро.

Общая свѣдѣнія. Благодаря замѣчательнымъ свойствамъ и нахожденію въ металлическомъ состояніи, серебро принадлежитъ къ числу наиболѣе давно извѣстныхъ металловъ. Затѣмъ оно является типичнымъ „благороднымъ“ металломъ, т.-е. не окисляется на воздухѣ ни на холоду, ни при накалываніи, а потому при самыхъ разнообразныхъ условіяхъ сохраняютъ даже по необходимости свое металлическое свойство. Такая устойчивость, связанная съ красивымъ блескомъ, съ способностью принимать формы и сравнительно рѣдкимъ нахожденіемъ, обезпечили серебру прижикеніе для цѣнной утвари и монетнаго металла. Благодаря свойству многихъ соединеній серебра химически измѣняться на свѣту, оно нашло необыкновенно широкое техническое приложеніе въ фотографіи. Наконецъ, такое же значеніе имѣетъ очень трудная растворимость галогидныхъ производныхъ, которая обуславливаетъ примененіе серебра въ качествѣ лабораторнаго реактива и дѣлаетъ его необходимымъ для этихъ цѣлей.

По своимъ химическимъ отношеніямъ серебро обнаруживаетъ сходство съ нѣсколькими группами металловъ. Съ щелочными металлами

оно связано однозначнымъ іономъ, а также нѣкоторыя его соединенія изоморфны съ соответствующими соединеніями натрія. Трудная растворимость его галонидныхъ соединеній устанавливаетъ аналогію съ соединеніями закиси мѣди, закиси ртути и таллія; послѣдній металлъ образуетъ промежуточный членъ между серебромъ и щелочными металлами.

Серебро — металлъ красиваго бѣлаго цвѣта, плавится при 945° и на воздухѣ индифферентно относится къ кислороду и водѣ. Между тѣмъ отъ сѣроводорода оно измѣняется, причѣмъ переходитъ въ сѣрное серебро; такъ же дѣйствуютъ нѣкоторыя органическія сѣрнистыя соединенія и растворимые сѣрнистые металлы. Кислородъ подъ обыкновеннымъ давленіемъ не дѣйствуетъ на серебро даже при повышенной температурѣ, между тѣмъ при увеличеніи давленія скоро превышаетъ давленіе разложенія окиси серебра и послѣдняя образуется изъ серебра и кислорода.

Кромѣ бѣлаго серебра въ кускахъ, существуютъ другія формы этого металла. Особенно, когда серебро выдѣляется въ металлическомъ видѣ изъ растворовъ подъ вліяніемъ восстановителей, оно можетъ, смотря по условіямъ, принимать весьма разнообразныя цвѣта. Такъ, особенно желтыя и бурныя формы серебра, выдѣляющіяся при дѣйствіи свѣта на смѣси серебряныхъ солей и органическихъ веществъ (они дѣйствуютъ восстанавливающимъ образомъ), оказываются аморфными; онѣ быстро измѣняются, чѣмъ сѣрыя и черныя формы серебра, и нѣкоторыми каталитическими дѣйствіями превращаются въ послѣднія.

Дальше, металлическое серебро способно переходить въ коллоидальное состояніе. Коллоидальное серебро получается при восстановленіи солей въ щелочныхъ растворахъ; затѣмъ подъ вліяніемъ вольтовой дуги въ водѣ между серебряными электродами серебро превращается въ нить и сразу осаждается въ окружающей водѣ, переходя въ болѣе неустойчивую форму коллоидальнаго серебра. Такіе растворы — бураго или краснаго цвѣта; коллоидальныя формы, полученные химическимъ путемъ, высыхаютъ въ металлически блестящія массы, цвѣтъ которыхъ незначительными вліяніями можетъ измѣняться, проходя черезъ всѣ оттѣнки желтаго, краснаго, фіолетоваго и синяго цвѣта. Эти массы, несмотря на свой металлическій блескъ, ведутъ себя не какъ металлы, потому что не проводятъ электрическаго тока. Онѣ неустойчивы и различными каталитическими вліяніями превращаются въ обыкновенное бѣлое или сѣрое серебро.

Разведенными кислотами серебро не измѣняется, исключая азотной кислоты, которая съ выдѣленіемъ окиси азота превращаетъ его въ нитратъ. Концентрированная кипящая сѣрная кислота растворяетъ его въ сульфатъ, выдѣляя сѣрнистый газъ. Серебро очень устойчиво по отношенію къ основнымъ веществамъ; серебряныя чашки и тигли служатъ въ лабораторіи для работъ съ ѣдкими щелочами, такъ какъ они замѣтно не страдаютъ даже при сплавленіи щелочей.

Серебро въ чистомъ состояніи — мягкій, тягучій металлъ, который легко вытягивается въ проволоку, а вальцованіемъ и кованіемъ изъ него можно получать тончайшіе листочки. На практикѣ серебро сплавляется съ 10% мѣди для приданія ему твердости. Оно очень хорошо проводитъ

тоило и электричество и въ этомъ отношеніи стоитъ во главѣ всѣхъ металловъ.

Соединительный вѣсъ серебра представляетъ очень важную величину, такъ какъ, благодаря отличительнымъ аналитическимъ свойствамъ галлоидныхъ соединений, при посредствѣ этого элемента было определено много другихъ соединительныхъ вѣсовъ. Для установки соединительнаго вѣса серебра по отношенію къ кислороду примѣняютъ слѣдующій способъ.

Отвѣшенное количество хлорноватокислаго серебра возстановлялось въ хлористое серебро; такъ какъ въ одномъ соединительномъ вѣсѣ хлорноватокислой соли содержатся три соединительныхъ вѣса кислорода, то получается отношеніе:

$$\text{потера вѣса хлорноватокислаго серебра} \quad 3 \times \text{соединительный вѣсъ кислорода}$$

вѣсъ хлористаго серебра

соединительный вѣсъ хлористаго серебра.

Такъ, въ одномъ опытѣ изъ 138,769 гр. хлорноватокислаго серебра было получено 103,980 гр. хлористаго серебра. Такъ какъ утроенный соединительный вѣсъ кислорода, согласно нашему допущенію (стр. 140), составляетъ 48,000, то соединительный вѣсъ хлористаго серебра равняется 143,381.

Далѣе, серебро было превращено въ хлористое серебро. Если раздѣлять соединительный вѣсъ хлористаго серебра въ томъ же самомъ отношеніи, въ какомъ (на основаніи опредѣленія) оба элемента связываются въ хлористое серебро, то получаютъ два отдѣльныхъ соединительныхъ вѣса.

Такимъ образомъ, изъ 108,579 гр. серебра получено было 144,207 гр. хлористаго серебра. Отсюда слѣдуетъ пропорція:

$$Cl : Ag = (144,207 - 108,579) : 108,579,$$

гдѣ *Cl* означаетъ соединительный вѣсъ хлора и *Ag*—серебра; слѣдовательно, $Ag = 107,93$ и $Cl = 35,45$.

Серебро-ионъ. Серебро образуетъ только одинъ элементарный ионъ, однозначный *Ag*. Кроме того, оно способно вступать во многіе сложные ионы, именно содержащіе азотъ и сѣру.

Серебро-ионъ безидиентенъ и по свойствамъ соединеній примыкаетъ къ однозначнымъ ионамъ мѣди и ртути. Съ другой стороны, имѣются изоморфныя отклоненія съ натріемъ. Это есть ионъ сильнаго основанія, потому что его растворимыя соли имѣютъ совершенно нейтральную реакцію и не показываютъ гидролиза, какъ это бываетъ почти со всеми солями тяжелыхъ металловъ.

Этому не противорѣчатъ легкій переходъ іона въ металлъ и трудное превращеніе металла въ ионъ, потому что въ обоихъ случаяхъ дѣло идетъ о различныхъ, по существу химическихъ отношеніяхъ и переходахъ. Теплота образованія серебра-іона изъ металла имѣетъ большую отрицательную величину, такъ что должно поглотиться — $106J(25K)$ для того, чтобы серебро могло перейти въ ионъ; металлическое же

серебро легко восстанавливается обратно изъ своихъ солей; для этого достаточно обыкновенно уже соприкосновенія съ какими-нибудь органическими веществами, особенно на свѣту; тогда эти вещества окрашиваютъ тонко раздробленнымъ выдѣляющимся серебромъ въ бурый или черный цвѣтъ.

Для организмовъ серебро-іонъ—сильный ядъ. Впрочемъ, въ своихъ дѣйствіяхъ онъ ограниченъ паходящимся повсюду хлоромъ-іономъ, съ которымъ Ag^+ даетъ трудно растворимое соединеніе.

Оксидъ серебра. Растворимыя основанія осаждаютъ изъ растворовъ серебра не гидратъ окиси, какъ можно было бы ожидать, но ангидридъ, окисъ серебра Ag_2O . Это — бурый порошокъ, достаточно растворимый въ водѣ, такъ что растворъ показываетъ основную реакцію на растительныя краски и очень легко соединяется съ кислотами въ соли. Въ лабораторіи окисъ серебра служитъ средствомъ для отысканія галоида изъ растворимыхъ галонидныхъ соединеній и для замѣненія его кислородомъ, соответственно гидроксидомъ. Для этой цѣли готовится свѣжій осадокъ или же онъ сохраняется послѣ приготовленія подъ водою, потому что при высыханіи онъ собирается въ комки и потому механически влѣяетъ на полноту реакціи.

При нагреваніи окисъ серебра распадается еще ниже краснаго каленія, выдѣляя кислородъ, и оставляетъ бѣлый порошокъ серебра.

Азотнокислосое серебро, $AgNO_3$,—важнѣйшая изъ растворимыхъ солей серебра; оно получается раствореніемъ серебра въ азотной кислотѣ. Такъ какъ обыкновенное серебро содержитъ мѣдь, то азотнокислосое серебро освобождаютъ отъ одновременно образующейся азотнокислой мѣди вывариваніемъ и сплавленіемъ; нитратъ мѣди разлагается при этомъ на окисъ мѣди, которая остается, и перекишь азота и кислородъ, которые выдѣляются, между тѣмъ какъ азотнокислосое серебро не измѣняется; обрабатывая остатокъ водою и отфильтровывая окисъ мѣди, получаютъ чистый растворъ азотнокислаго серебра.

Азотнокислосое серебро очень легко растворимо въ водѣ. Изъ раствора оно кристаллизуется въ моноклиническихъ безводныхъ кристаллахъ, въ чистомъ видѣ безцвѣтныхъ и прочныхъ, но въ присутствіи органическихъ веществъ, напротивъ, чернѣющихъ отъ восстановленія, особенно подъ вліяніемъ свѣта. Благодаря этому, а также дѣйствію на бѣлковыя вещества, съ которыми оно вступать въ нерастворимыя соединенія, $AgNO_3$ употребляется въ медицинѣ для прижиганія и получило тривиальное названіе *адскій камень* (японск.). Для такого примѣненія оно обыкновенно выливается въ тонкія палочки; точка плавленія соли очень низка, именно она лежитъ при 200° . Азотнокислосое серебро растворяется также въ водномъ спирту.

Въ лабораторіи растворъ азотнокислаго серебра служитъ для открытія и опредѣленія галонидныхъ іоновъ, которые вступаютъ съ серебромъ-іономъ въ трудно растворимыя соединенія. Точно такъ же оно служитъ исходнымъ веществомъ для соединеній, примѣняемыхъ въ фотографіи.

Хлористое серебро. При взаимодействіи серебра-іона съ хлоромъ-іономъ въ водномъ растворѣ сейчасъ же выдѣляется, хотя бы раствору

были крайне разведенными, бѣлый осадокъ, который при взбалтываніи свертывается въ хлопья и на свѣту становится сѣрымъ; это—хлористое серебро, $AgCl$. Соединеніе встрѣчается также въ природѣ и называется *роговымъ серебромъ*; оно представляетъ собою вещество буроватаго цвѣта, рѣжущееся ножомъ.

Хлористое серебро крайне мало растворяется въ водѣ; измѣренія показали, что при средней температурѣ въ одномъ литрѣ насыщеннаго раствора хлористаго серебра содержится 1,5 миллиграмма вещества. Въ концентрированныхъ растворахъ хлористыхъ солей $AgCl$ растворяется гораздо легче; вѣроятно, это зависитъ отъ образованія малыхъ количествъ комплексныхъ соединеній; наиболѣе рѣзко выраженный типъ ихъ мы найдемъ позднѣе въ цѣаномѣ серебрянъ. Затѣмъ хлористое серебро растворяется въ амміакѣ и сѣрноватистыхъ соляхъ; причина растворенія въ этихъ слупахъ также образованіе хорошо извѣстныхъ комплексныхъ соединеній.

На свѣту хлористое серебро переходитъ въ сѣро-фіолетовое вещество, которое не представляетъ собою металлическаго серебра, такъ какъ не растворяется въ разведенной азотной кислотѣ. Въ недавнее время доказано, что здѣсь образуется соединеніе Ag_2Cl или Ag_4Cl_2 , которое свободнымъ хлоромъ снова переводится въ хлористое серебро. Вліяніе свѣта состоитъ въ томъ, что происходитъ расщепленіе хлористаго серебра на полухлористое и свободный хлоръ; равновѣсіе наступаетъ, когда концентрація хлора въ окружающей средѣ достигаетъ определенной величины. Эта величина тѣмъ больше, чѣмъ сильнѣе свѣтъ, а въ темнотѣ она безконечно мала. Слѣдовательно, при этомъ равновѣсіи сила свѣта играетъ роль, подобно температурѣ при разложеніи углекислаго кальція накаливаніемъ.

Если разложеніе производить при такихъ условіяхъ, когда хлоръ можетъ переходить въ другія соединенія, то оно совершается безпредѣльно и при томъ пропорціонально силѣ свѣта и времени. На этомъ основывается примѣненіе хлористаго серебра для копированія фотографическихъ негативныхъ изображеній. Связываніе освобождающагося хлора производится всегда присутствующими органическими соединеніями.

* Дѣйствіе свѣта на хлористое серебро совершается медленно, чѣмъ у другихъ галогенныхъ соединеній серебра. Поэтому оно не употребляется для непосредственныхъ фотографическихъ снимковъ, такъ какъ для этого оно слишкомъ мало чувствительно.

Синіе и фіолетовые лучи оказываютъ наибольшее химическое дѣйствіе на хлористое серебро. Отъ присутствія другихъ веществъ область дѣйствующихъ лучей можетъ значительно перемѣщаться.

Хлористое серебро представляетъ форму, въ которой открывается и опредѣляется хлоръ-іонъ; опредѣленіе производится прибавленіемъ къ данному раствору азотнокислаго серебра; полученное хлористое серебро отфильтровываютъ и взвѣшиваютъ.

Обратно, можно опредѣлять серебро въ видѣ хлористаго серебра. Этотъ методъ особенно разработанъ для опредѣленія серебра въ слиткахъ въ правительственныхъ монетныхъ учрежденіяхъ. Производится онъ такъ: отвѣщенное количество металла растворяютъ и при-

бываютъ только раствора хлористаго натра точно извѣстнаго титра, пока больше не получается осадка. Свойство хлористаго серебра свертываться облегчаетъ методъ, потому что растворъ, содержащій еще избытокъ серебра, встряхиваніемъ можно совершенно осветлить, причемъ хлористое серебро свертывается въ хлопья, въ нѣсколько мгновений осѣдающіе на дно и остающіеся сверху прозрачную жидкость. Въ ней легко видѣть помутнѣніе отъ даламфійнаго прибавленія хлористаго натра. Способъ исторически является первымъ, на которомъ былъ выработанъ объемный методъ (стр. 185).

Хлористое серебро накапливается при многихъ химическихъ анализахъ; это — также форма соединенія, въ которую легко можно перевести другія серебряныя соединенія и въ которой оно отдѣляется отъ другихъ веществъ. Поэтому иногда ружно бываетъ, обратно получить изъ хлористаго серебра металлическое серебро, а также его другія соединенія. Проще всего высушенное хлористое серебро облить кислотой и въ жидкую массу помѣстить палочку цинка. Тогда происходитъ реакція: $2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag$ и хлористое серебро возстановляется въ сѣрый порошокъ серебра. Промываніемъ оно освобождается отъ хлористаго цинка, а затѣмъ, легко растворяется въ разведенной азотной кислотѣ.

Бромистое серебро, $AgBr$, походитъ на хлористое серебро, только еще значительно менѣе растворимо. Оно получается изъ растворовъ, въ которыхъ встрѣчаются оба его іона, въ видѣ желто-бѣлаго, очень тонкаго осадка. На свѣту оно измѣняетъ цвѣтъ, подобно хлористому серебру, по тѣмъ же самымъ законамъ. Въ аммиакѣ гораздо менѣе растворимо, чѣмъ хлористое серебро, тогда какъ въ сѣрноватистыхъ соляхъ $AgBr$ еще довольно легко растворяется.

Бромистое серебро является важнѣйшимъ веществомъ для фотографическихъ снимковъ, такъ какъ употребляемыя до сихъ поръ фотографическія пластинки готовятся, главнымъ образомъ, съ помощью его. Для этой цѣли растворъ безцвѣтнаго клея или желатинны обрабатываютъ бромистымъ аммоніемъ и въ отсутствіи свѣта осторожно прибавляютъ азотнокислаго серебра, такъ чтобы бромистая соль оставалась въ избыткѣ. Отъ присутствія желатинны бромистое серебро осаждается въ особенн тонко раздробленномъ, почти коллоидальномъ состояніи. Осадокъ нагрѣваютъ нѣкоторое время съ желатиной, причемъ бромистое серебро становится болѣе крупнозернистымъ и приобретаетъ болшую чувствительность, т.-е. способность давать отпечатки на свѣту ¹⁾. Когда достигнуто желаемое состояніе, массу охлаждаютъ, пока она не загустѣетъ, и образовавшійся азотнокислый аммоній и избытокъ бромистаго аммонія отмыываютъ водою. Затѣмъ промытыя массы нагрѣваніемъ разжижаютъ и употребляютъ для намазыванія пластинокъ; высушенныя пластинки готовы для фотографированія.

¹⁾ Это „созрѣваніе“ бромистаго серебра происходитъ гораздо скорѣе въ аммиачномъ, нежели въ нейтральномъ растворѣ. На чемъ оно основывается, это до сихъ поръ не разъяснено; вѣроятно, дѣло идетъ о начинающемся возстановленіи въ полубромистое соль вліяніемъ желатинны, и это соотвѣтствуетъ извѣстнымъ законамъ, что возстановленіе въ щелочномъ растворѣ совершается скорѣе, чѣмъ въ нейтральномъ или же въ кислотѣ.

Такия „бромосеребряныя желатиновыя пластинки“ можно получать чрезвычайно свѣточувствительными, такъ что достаточно освѣщенія въ теченіе тысячной доли секунды въ камерѣ-обскурѣ, чтобы получить изображение.

Вначалѣ на пластинкѣ, подвергнутой освѣщенію, ничего нельзя замѣтить; ее необходимо сперва „проявить“. Проявленіе состоитъ въ томъ, что пластинку помещаютъ въ возстановляющую жидкость; для этого служитъ или растворъ двойной желѣзистоцинковокислой соли калия (стр. 556), или щелочные растворы различныхъ органическихъ соединений. Эти жидкости обладаютъ свойствомъ разлагать бромистое серебро на бромъ-іоны и металлическое серебро; послѣднее выдѣляется въ видѣ чернаго порошка. Послѣ освѣщенія пластинка пріобрѣтаетъ такое свойство, что возстановленіе бромистаго серебра сильнѣе всего происходитъ въ мѣстахъ, наиболѣе сильно тронутыхъ свѣтомъ. На пластинкѣ, такимъ образомъ, получается изображение, въ которомъ свѣтлыя мѣста содержатъ плотный осадокъ, темныя же мѣста незначительный или даже никакого осадка. Если послѣ достаточнаго проявленія удалить остатки бромистаго серебра раствореніемъ въ сѣрноватистокисломъ натрѣ, то получается „позитивъ“, т. е. изображение съ непрозрачными свѣтлыми мѣстами и съ прозрачными тѣлыми.

На чемъ основывается свойство бромистаго серебра, подвергавшагося освѣщенію, быстрѣе возстановляться, это еще довольно спорный вопросъ. Наиболѣе вѣроятное представленіе такое, что подъ вліяніемъ свѣта происходитъ начинающееся возстановленіе бромистаго серебра и что поэтому уже на непроявленной пластинкѣ имѣется изображение изъ полубромистаго серебра, которое не видно только благодаря крайне малой толщинѣ. Это подтверждается тѣмъ фактомъ, что отъ обработки свободнымъ бромомъ или какимъ-нибудь другимъ окислителемъ „скрытое“ изображение исчезаетъ, т. е. уничтожается его способность къ проявленію.

Проявленіе основывается на томъ, что возстановляющая жидкость даетъ пересыщенный растворъ серебра, изъ котораго металлъ осаждается тамъ, гдѣ уже имѣются зародыши серебра (стр. 465); зародыши, нужно полагать, образуются изъ легко возстановляющагося полубромистаго серебра подъ вліяніемъ проявителя.

Иодистое серебро, AgI , образуется сейчасъ же при взаимодействіи его іоновъ и изъ трехъ галогидныхъ соединений серебра наиболѣе трудно растворимо. Это — желтый порошокъ, едва растворимый въ амміакѣ и для своего растворенія требующій сравнительно много сѣрноватистокислаго натра. Напротивъ, въ цианистомъ калии оно растворяется легко. Это доказываетъ, что концентрація серебра-іона въ комплексномъ амміачномъ соединеніи относительно наибольшая, меньше въ сѣрноватистомъ соединеніи и меньше всего въ цианистомъ.

* Иодистое серебро прежде примѣнялось, какъ фотографическое вещество, и притомъ какъ для способа Дагерра (первый настоящій фотографическій способъ), такъ и для позднѣйшаго коллодіоннаго метода, который для нѣкоторыхъ цѣлей употребляется еще и въ настоящее время.

* Способъ Дагерра основанъ на томъ фактѣ, что „проявленіе“ іодосеребряной пластинки, подвергавшейся освѣщенію, достигается дѣй-

стиемъ паровъ ртути на изображеніе, полученное на свѣту ¹⁾. Серебряная пластинка (или мѣдная, посеребренная) подвергается дѣйствию паровъ іода, затѣмъ освѣщается въ камерѣ и, въ концѣ-концовъ, помѣщается въ паряхъ ртути. Тогда капельки ртути осаждаются, главнымъ образомъ, на наиболѣе освѣщавшихся мѣстахъ и, если разсматривать пластинку такъ, чтобы оставшіяся бѣлыя мѣста отражали темную поверхность, то матовыя мѣста, покрытыя капельками ртути, являются свѣтлыми, остальные же темными; такимъ образомъ получаютъ прямо „позитивъ“.

Что пары ртути иначе осаждаются на освѣщенныхъ мѣстахъ, нежели на не освѣщенныхъ, это было признано позднѣе, какъ частный случай общаго явленія; всякое измѣненіе поверхности обуславливаетъ измѣненіе въ характерѣ осажденія пара, повидимому, вслѣдствіе измѣненія „метастабильной границы“ (стр. 116).

* Коллодіонный способъ состоитъ въ томъ, что іодистую соль растворяютъ въ коллодіи (растворъ пироксиллина въ эфирѣ, который при испареніи эфирѣ оставляетъ растворенное вещество въ формѣ стекловидной пленки) и коллодіи разливаютъ на стекляннѣй пластинкѣ, которую затѣмъ помѣщаютъ въ растворъ азотнокислаго серебра. Тогда выдѣляется слой свѣточувствительнаго іодистаго серебра. Здѣсь также приходится проявлять изображеніе, что производится растворомъ желѣзнаго купороса, который реагируетъ съ азотнокислымъ серебромъ, пропитывающимъ слой, выдѣляя серебро. Это выдѣленіе происходитъ не моментально, и выдѣляющееся серебро отлагается преимущественно на освѣщенныхъ мѣстахъ. Теорія этого проявленія та же самая, какъ и проявленія бромосеребряныхъ пластинокъ, и основывается на отложеніи зародышей къ пересыщеннымъ растворамъ. Послѣ проявленія пластинка обрабатывается растворомъ цианистаго калия, въ которомъ растворяется избытокъ іодистаго серебра, тогда какъ металлическое серебро, изъ котораго состоитъ изображеніе, остается нераствореннымъ.

* Іодосеребряный методъ въ большинствѣ примѣненій вытѣсненъ бромосеребрянымъ, потому что бромосеребряныя пластинки можно готовить какъ угодно залого до примѣненія и сверхъ того онѣ гораздо чувствительнѣе къ свѣту, тогда какъ іодосеребряныя пластинки должны употребляться во влажномъ состояніи. Напротивъ, послѣднія даютъ болѣе

¹⁾ Поучительна исторія открытія этого способа, которую рассказываютъ такъ: сперва Дагерръ пробовалъ непосредственно воспользоваться почерченіемъ іодистаго серебра на свѣту и его изысканія были направлены на препарированіе слоя такимъ образомъ, чтобы почерченіе наступало возможно быстро. Однажды, когда онъ только-что началъ снимать, ему пришлось прервать свою работу, и такъ какъ на пластинкѣ не появилось почерченія, то онъ рѣшилъ воспользоваться пластинкой для другого опыта и поэтому поставилъ ее въ темный шкафъ. На другой день Дагерръ нашолъ на пластинкѣ изображеніе. Вскорѣ онъ могъ убѣдиться, что изображеніе получалось всегда, если недолго освѣщивалась пластинка производило дѣйствіе. Поэтому онъ удалялъ одинъ за другимъ все предметы, но изображенія получались, хотя шкафъ былъ совершенно пустъ. Въ другихъ шкафахъ при прочихъ равныхъ условіяхъ изображенія не получались. Наконецъ, онъ отыскалъ немого продитой ртути въ щеляхъ дерева, и соответствующій опытъ показалъ, что изображеніе проявляется отъ пребыванія пластинки надъ ртутью.

отчетливыя и болѣе ясныя изображенія и приближаются тамъ, гдѣ особенно важны эти свойства, именно при фотомеханическомъ изготовленіи клише.

Сѣрниокислое серебро, Ag_2SO_4 .—довольно мало растворимая соль, которая получается дѣйствіемъ концентрированной сѣрной кислоты на металлическое серебро. Въ разведенной сѣрной кислотѣ Ag_2SO_4 легче растворяется, образуя кислую соль. Соль изоморфна съ безводнымъ сѣрниокислымъ натромъ.

Углекислое серебро, Ag_2CO_3 , получается въ видѣ свѣтло-желтаго осадка осажденіемъ растворимыхъ солей серебра углекислыми щелочами. Существованіе нормального карбоната является дальнѣйшимъ доказательствомъ, что гидратъ окиси серебра—сильное основаніе, такъ какъ въ остальныхъ случаяхъ у тяжелыхъ металловъ получаютъ изъ растворовъ почти исключительно гидролизующіеся, отчасти основные карбонаты.

Сѣрнистое серебро, Ag_2S , является въ видѣ темно-бурого осадка при дѣйствіи сѣрководорода на растворы серебра. Сѣрнистое серебро крайне трудно растворимо и образуется даже въ растворахъ, содержащихъ серебро въ формѣ комплексныхъ соединеній. Это объясняется тѣмъ, что изъ комплексныхъ соединеній также отщепляются металлическіе іоны, хотя обыкновенно въ крайне малыхъ концентраціяхъ. У солей серебра концентрація получаемого такимъ образомъ серебра-іона почти всегда достаточна для того, чтобы превзойти малое произведеніе растворимости сѣрнистаго серебра, если въ растворъ ввести сѣру-іонъ.

Легкость, съ которой сѣрнистое серебро образуется изъ металлическаго серебра и сѣрнистыхъ соединеній, указывалась уже раньше (стр. 638). Въ аналитической химіи пользуются этимъ для открытія сѣры въ соединеніяхъ. Послѣднія сплавляютъ съ содой и углемъ, причемъ образуется сѣрнистый натръ, и шлаковатую массу помѣщаютъ на влажную блестящую пластинку серебра. Если имѣется сѣра, то получается буров пятно сѣрнистаго серебра.

Азотной кислотой сѣрнистое серебро окисляется, превращаясь въ сульфатъ Ag_2SO_4 . То же превращеніе оно испытываетъ при осторожномъ накаливаніи на воздухѣ. На этомъ основанъ способъ полученія серебра изъ природнаго серебрянаго блеска; образовавшійся сульфатъ извлекается горячей водой.

Ціанистое серебро. При взаимодействіи іоновъ Ag^+ и CN^- получается соединеніе $AgCN$ —бѣлый, похожій на $AgCl$, осадокъ, легко растворимый въ избыткѣ ціанистой соли и превращающійся при этомъ въ комплексное соединеніе, которое уже не даетъ большинства реакцій серебра. Только сѣрководородъ осаждаетъ серебро, вслѣдствіе весьма малой растворимости сѣрнистаго серебра.

Имѣющееся въ растворѣ соединеніе есть соль аніона $Ag(CN)_2^-$ и въ случаѣ ціанистаго калия— $KAg(CN)_2$. Эту соль легко получить изъ раствора въ бѣлыхъ кристаллахъ. Такъ какъ комплексный іонъ $Ag(CN)_2^-$ очень устойчивъ и очень мало отщепляетъ серебра-іона, то

растворимыя цианистые соли являются растворителями для всѣхъ серебряныхъ солей, включая и сѣрное серебро.

Соль $KAg(CN)_2$ применяется въ технику для электрическаго осаждения серебра на другихъ металлахъ. Растворы этой соли имѣютъ именно то драгоценное свойство, что изъ нихъ серебро получается въ видѣ сплошного слоя, тогда какъ при электролизѣ простыхъ солей серебра металлъ выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Въ соприкосновеніи съ менѣе благородными металлами, которые хотятъ серебрить, изъ простыхъ солей сейчасъ же выдѣляется, въ силу химическаго вытѣсненія, металлическое серебро, которое получается въ видѣ сѣраго порошка и не можетъ осаждаться на металлѣ уже потому, что поверхность его растворяется, благодаря химическому процессу.

Но въ растворѣ комплексной соли концентраціи серебра-іона такъ мала, что указанная непосредственная реакція замѣтно не происходитъ, и выдѣленіе серебра начинается лишь отъ дѣйствія электрическаго тока.

* На основаніи формулы $KAg(CN)_2$ продуктомъ электролиза указанной двойной соли должны быть, съ одной стороны, калий, съ другой—разряжаемый аніонъ $Ag(CN)'$; вмѣсто этого, на катодѣ является серебро и анодъ (состоящій изъ серебра) растворяется. Въ обоихъ случаяхъ дѣло идетъ о такъ-называемыхъ вторичныхъ реакціяхъ.

* Выдѣленіе калия-іона на катодѣ требовало бы гораздо болѣе высокаго напряженія, нежели выдѣленіе серебра-іона, несмотря на его весьма малую концентрацію. Такимъ образомъ, хотя прохожденіе тока внутри электролита до катода связано съ калиемъ, но переходъ электричества на катодѣ совершается разряженіемъ не калия-іона, а разряженіемъ серебра-іона. Формально можно выразиться такъ, что хотя калий и образуется, но моментально изъ имѣющейся соли выдѣляется серебро по уравненію $KAg(CN)_2 + K = Ag + 2KCN$, т.-е. получается серебро и цианистый калий.

* На анодѣ разряжается іонъ $Ag(CN)_2$ и дѣйствуетъ на металлическое серебро, причѣмъ по уравненію $Ag + Ag(CN)_2' = 2AgCN$ образуется цианистое серебро, которое сейчасъ же растворяется избыткомъ цианистаго калия, давая $KAg(CN)_2$, и расходъ его возмѣщается, благодаря вновь образующемуся на катодѣ цианистому калию. Однако, нужно постоянно поддерживать движеніе въ ваннѣ, такъ какъ въ противномъ случаѣ на катодѣ сталь бы накопился цианистый калий и препятствовалъ бы выдѣленію серебра, между тѣмъ какъ на анодѣ отъ недостатка цианистаго калия, въ концѣ-концовъ, должно было бы отлагаться цианистое серебро на металлѣ.

Комплексныя соли въ гальванической парѣ. Если приготовить гальваническую пару съ серебромъ въ растворѣ обыкновенныхъ серебряныхъ солей, то оказывается, что серебро въ ряду напряженія помѣщается почти на самомъ концѣ; это означаетъ, что серебро-іонъ образуется гораздо труднѣе, чѣмъ у большинства другихъ металловъ, и что, наоборотъ, іонъ очень легко переходитъ въ металлъ. Такъ, при цинкѣ напряженіе—1,57 вольтъ и при мѣди еще 0,47 вольтъ (стр. 608). Но если замѣнить растворъ серебра при серебряномъ электродѣ растворомъ цианистаго калия, то, смотря по концентраціи послѣдняго, серебро

падаетъ гораздо ниже мѣди, а въ случаѣ очень концентрированныхъ растворовъ можетъ падать даже ниже цинка. Слѣдовательно, въ растворѣ цианистаго калия серебро теритъ свой характеръ благороднаго металла и приобретаетъ характеръ легко окисляемаго. Это доказывается и химическимъ путемъ, потому что если взболтать порошокъ серебра съ растворомъ цианистаго калия, то онъ довольно быстро растворяется и при подкисленіи жидкость выдѣляетъ бѣлый осадокъ цианистаго серебра.

Подобныя явленія наблюдаются очень часто съ веществами, которыя могутъ образовывать съ серебромъ (и другіе металлы относятся совершенно одинаково) комплексныя соединенія. Для разъясненія мы познакоимся сперва съ другимъ, большей частью менѣе значительнымъ отступленіемъ отъ ряда напряженія.

Можно составлять пары, въ которыхъ одинъ изъ металловъ, входитъ *раствора* своей соли, соприкасается съ своей *твердой* солью. Такой случай имѣется, напримеръ, въ свинцовомъ аккумуляторѣ, электроды котораго состоятъ изъ металлическаго свинца въ твердомъ окисломъ свинцѣ (стр. 620). При испытаніи такихъ паръ относительно ихъ напряженія оказывается, что соответствующій металлу всегда перемѣщается въ ряду напряженія, и притомъ безъ исключенія *въ сторону цинка*. Такъ, въ парѣ *Zn* и *Mg*, если *Zn*-электродъ оставить безъ пережарки, то цинкъ относительно серебра даетъ въ азотнокисломъ серебрѣ 1,57 вольтъ

„ хлористомъ „	1,06	„
„ бромистомъ „	0,93	„
„ іодистомъ „	0,66	„

Такимъ образомъ, напряженіе уменьшается при іодистомъ серебрѣ на 0,91 вольтъ и значительно различается у трехъ „нерастворимыхъ“ солей.

Разъясненіе получается, если подробнѣе раземотримъ процессъ при прохожденіи тока черезъ такую цѣпь. На сторонѣ серебра процессъ состоитъ въ томъ, что серебро-іонъ переходитъ изъ состоянія іона въ металлическое. Но серебро-іонъ можетъ существовать только *въ растворѣ*; слѣдовательно, мы должны заключить, что всѣ названныя соли, вопреки ихъ видимой нерастворимости, фактически все-таки растворяются. Это можно доказать также инымъ путемъ; если взболтать съ хлористымъ серебромъ возможно чистую воду, то ея электропроводность измѣримо возрастаетъ, т. е. въ жидкости появляются іоны, и такъ какъ другихъ быть не можетъ, то это будутъ серебро-іонъ и хлоръ-іонъ.

Работа, которая требуется для выдѣленія іона изъ раствора, зависитъ не только отъ рода іона, но и отъ его концентраціи въ данномъ растворѣ, и становится тѣмъ больше, чѣмъ меньше концентрація. Наоборотъ, металлъ тѣмъ легче переходитъ въ свой іонъ, чѣмъ меньше его концентрація въ растворѣ, въ которомъ онъ долженъ образовываться. Если это такъ, то положеніе всякаго металла должно смѣщаться въ сторону цинка, если его помѣстить въ растворъ, менѣе концентрированный относительно его іона, и наоборотъ. Поэтому возможно построить пары съ электродвижущей силой, если просто одинъ и тотъ же металлъ помѣстить въ два раствора одной изъ его солей съ различной концентраціей. Въ самомъ дѣлѣ это такъ и бываетъ, и возник-

какопје такимъ образомъ токи дѣйствуютъ всегда въ указанномъ направленіи, такъ что металлъ, находящійся въ менѣе концентрированномъ раствѣрѣ, растворяется, а на металлѣ, находящемся въ болѣе концентрированномъ раствѣрѣ, обратно выдѣляется металлъ. Другими словами, токи стремятся выравнивать различія въ концентраціи.

Разности въ напряженіи серебра въ вышеуказанной таблицѣ являются, слѣдовательно, выраженіемъ различій въ концентраціи серебра-іона въ различныхъ случаяхъ, т. е. растворимости указанныхъ соединений серебра. Изъ трехъ галонидныхъ соединений хлористое наиболѣе, а йодистое наименѣе растворимо; этотъ результатъ какъ нельзя лучше согласуется съ полученнымъ инымъ путемъ фактами.

Если мы попытаемся теперь применить эти разсужденія къ случаю серебра въ раствѣрѣ ціанистаго калия, то, повидимому, получается противорѣчіе, потому что серебро занимаетъ свое страстное положеніе и въ раствѣрѣ комплексной ціанистой соли, въ которомъ содержаніе серебра можетъ быть очень значительнымъ. Разрѣшеніе этого противорѣчія получается, если вспомнить, что здѣсь дѣло не въ абсолютной концентраціи серебра въ раствѣрѣ, но въ концентраціи серебра-іона. Только послѣдняя имѣетъ рѣшающее значеніе для электрохимическаго отношенія электродовъ къ раствору, и такъ какъ мы знаемъ уже, что концентрація серебра-іона въ растворахъ комплексныхъ солей весьма незначительна, то оказывается полное соответствіе.

Этотъ выводъ можно изслѣдовать еще нѣсколько ближе. Было указано, что йодистое серебро легко растворяется въ ціанистомъ калии. По ученію о произведеніи растворимости, это возможно только въ томъ случаѣ, если концентрація серебра-іона въ насыщенномъ (серебромъ) раствѣрѣ ціанистаго калия менше, чѣмъ въ насыщенномъ водномъ раствѣрѣ йодистаго серебра. Но если существуетъ такое отношеніе, то и напряженіе серебра въ раствѣрѣ ціанистаго калия должно болше перемѣщаться въ сторону цинка, чѣмъ въ раствѣрѣ йодистаго калия. То же самое доказали и опыты; въ раствѣрѣ серебра въ ціанистомъ калии средней концентраціи напряженіе относительно цинка 0,26 вольтъ, тогда какъ съ йодистымъ серебромъ оно равняется 0,66 вольтъ.

Роданистое серебро, $AgCNS$, по внѣшнему виду и по растворимости очень походить на хлористое; оно образуется изъ своихъ іоновъ въ раствѣрѣ въ видѣ бѣлаго хлопьевиднаго осадка.

Такъ какъ роданъ-іонъ очень легко открыть съ помощью Fe^{+++} -іона (стр. 549), то имъ пользуются для аналитическаго опредѣленія серебра. Для этого въ раствору серебра, подкисленному азотной кислотой, прибавляютъ соли окиси желѣза (желѣзныхъ квасцовъ) и затѣмъ изъ бюретки приливаютъ извѣстный растворъ роданистаго калия до появленія краснаго окрашиванія отъ родановаго желѣза. Израсходованное количество роданистаго калия пропорціонально имѣющемуся количеству серебра.

Точно такъ же можно опредѣлять галонидные іоны, причемъ растворы осаждаютъ опредѣленнымъ количествомъ серебра (въ раствѣрѣ) въ избыткѣ и обратно титруютъ избытокъ серебра роданистымъ калиемъ. Между тѣмъ какъ при бромѣ и іодѣ способъ не представляетъ никакого

затруднения, у хлора-иона реакція нѣсколько менѣе рѣзка, потому что при окончаніи титрованія имѣющіеся слѣды избытка родана-иона дѣйствуютъ на хлористое серебро, такъ что окрашивание желѣза становится слабѣе. Этого можно избѣжать, отфильтровывая предварительно хлористое серебро; однако, отъ этого методъ много теряетъ въ своей простотѣ.

Комплексныя соединенія серебра. Въ предыдущихъ описаніяхъ уже неоднократно приходилось говорить о комплексныхъ соединеніяхъ, которыя образуетъ серебро. Подобно тому, какъ у ртути, это — прежде всего азотистыя и сѣрнистыя соединенія; напротивъ, галогиды гораздо меньше способны образовать комплексы съ серебромъ. Дѣло въ томъ, что у нихъ признаки такихъ образованій ограничиваются только тѣмъ, что трудно растворимыя галогидныя соединенія серебра легче растворяются въ концентрированныхъ растворахъ соответствующихъ щелочныхъ солей, чѣмъ въ чистой водѣ, и что эти растворы не осаждаются ѣдкимъ кали. Вполнѣ опредѣленные соединенія въ твердомъ состояніи мало извѣстны.

Изъ азотистыхъ комплексовъ ціанистыя соединенія (стр. 645) уже разсмотрѣны. Заслуживаютъ упоминанія еще амміачныя соединенія. При дѣйствіи амміака на растворы солей серебра сначала выпадаетъ окись серебра, которая легко растворяется въ избыткѣ амміака, и въ растворѣ оказывается комплексный іонъ $Ag(NH_3)_2^+$. Выпариваніемъ раствора получаютъ соответствующія твердыя соли; особенно извѣстна хорошо кристаллизующаяся азотнокислая соль $Ag(NH_3)_2NO_3$. Благодаря образованію этого комплекснаго іона, многія нерастворимыя соли серебра растворяются въ амміачныхъ жидкостяхъ. Но такъ какъ и комплексы отчасти, хотя и мало, распадаются на серебро-іонъ и амміакъ, то эта способность растворяться не безпредѣльна. Насыщенный растворъ бромистаго серебра имѣетъ приблизительно ту концентрацію серебра, которая соответствуетъ концентраціи серебра-иона въ растворахъ серебряно-амміачныхъ солей; и поэтому при дѣйствіи амміака на бромистое серебро могутъ уже наблюдаться равновѣсія, потому что растворимость предѣльна и очень сильно ограничивается наличиемъ другого іона, именно брома-иона. Наконецъ, растворимость іодистаго серебра лежитъ настолько ниже концентраціи серебра-иона въ амміачномъ растворѣ, что оно растворяется едва замѣтно.

Кромѣ этого комплекса, существуютъ, повидимому, еще и другіе въ иномъ отношеніи составныхъ частей; однако, относительно ихъ ничего опредѣленнаго неизвѣстно. Во всякомъ случаѣ указанный комплексъ — самый устойчивый.

Затѣмъ серебро очень легко замѣщаетъ водородъ имидной группы NH и образуетъ соответствующіе комплексы; они относятся къ органической химіи. Водородъ амидной группы NH_2 также замѣщается серебромъ.

Растворимость серебряныхъ соединеній въ *сѣрниоазотистыхъ соляхъ* основывается также на образованіи комплексовъ; ихъ можно разсматривать, какъ сѣрниоазотистыя соли, въ которыхъ водородъ замѣщенъ серебромъ, но такимъ образомъ, что полученное солеобразное соеди-

неио не распадается на іоны, какъ обыкновенная соль, но остается связаннымъ. Такимъ путемъ изъ двухъ водородовъ сѣрноватистой кислоты замѣщается, впрочемъ, только *одинъ*. Такъ какъ допускаютъ, что въ сѣрноватистой кислотѣ одинъ водородъ находится въ видѣ гидроксидна, а другой въ видѣ группы *SH*, то недалеко и до заключенія, что серебро замѣщаетъ водородъ группы *SH*, потому что его способность соединяться съ сѣрой во всякомъ случаѣ выражена рѣзче, чѣмъ по отношенію къ кислороду. Согласно этому, образующійся здѣсь іонъ имѣлъ бы формулу $AgS. SO_3'$.

Изъ растворовъ, получаемыхъ насыщеніемъ сѣрноватистой соли солями серебра, кристаллизуются двѣ различныя соли: одна трудно растворимая, по составу отвѣчающая сейчасъ указанной формулѣ, если водородъ замѣстить натріемъ, а другая легко растворимая, содержащая вдвое больше натрия и природа которой еще не выяснена. Формулы ихъ $Na(O.SO_2.SAg)$ и $2Na(O.SO_2.SAg) + Na_2S_2O_3$.

Комплексный характеръ соединений проявляется, кромѣ отношеній растворимости, еще въ томъ, что оба имѣютъ замѣтно сладкій вкусъ, между тѣмъ какъ другія соединенія серебра имѣютъ непріятный металлическій, вяжущій вкусъ.

Образованіе этихъ соединений происходитъ при употребленіи сѣрноватистокислаго натра для растворенія трудно растворимыхъ солей серебра, которыя именно въ фотографіи находятъ широкое примѣненіе. Если нужно выдѣлить изъ нихъ серебро, то проще всего для этой цѣли служатъ сѣрнистыя щелочи, осаждающія сѣрнистое серебро. Растворимость сѣрнистаго серебра настолько мала, что и изъ комплекснаго соединенія оно практически выпадаетъ сплона.

Подобнымъ образомъ дѣйствуетъ и сѣрникстокислый натрій; извѣстна также трудно растворимая въ водѣ соль $Na(SO_3)Ag$, которую можно разсматривать, какъ натровую соль кислоты $H(SO_3)Ag$.

Металлургія серебра. Большинство серебра извлекается изъ свинца, къ которому оно примѣшивается, при выработкѣ этого металла изъ свинцоваго блеска (стр. 622). Для раздѣленія этихъ металловъ пользуются неодинаковымъ отношеніемъ ихъ къ кислороду. Расплавляютъ свинецъ, въ которомъ содержится серебро, и даютъ ему окислиться на воздухѣ; окисляется свинецъ, окисъ котораго удаляется въ видѣ „глетта“, а серебро остается. Концы отдѣленія узнаютъ по исчезновенію слоя окиси свинца и появленію блестящей металлической поверхности серебра (бликовое серебро).

Если свинецъ, содержащій серебро или „веркблей“, очень бѣденъ серебромъ, то выгоднѣе раздѣлять его процессомъ кристаллизаціи на чистый свинецъ и сплавъ, болѣе богатый серебромъ. Это происходитъ при медленномъ охлажденіи сплавленнаго веркблей. Тогда выкристаллизовывается свинецъ и остается болѣе богатый серебромъ маточный растворъ, подобно тому, какъ изъ солянаго раствора кристаллизуется чистая вода въ видѣ льда и остается болѣе богатый солью маточный растворъ. Продолжая это раздѣленіе, достигаютъ, въ концѣ-концовъ, такого состоянія, что вмѣстѣ со свинцомъ начинаютъ выдѣляться и серебро, т.-е. растворъ пересыщается относительно серебра. Тогда

дальнейшее отдѣленіе такимъ путемъ становится невозможно, потому что выдѣляющийся сплавъ свинца и серебра имѣетъ тотъ же самый составъ, что и маточный растворъ.

Для той же цѣли примѣняется также законъ распредѣленія (стр. 225), если сплавить веркблей съ цинкомъ. Оба металла почти совершенно не смѣшиваются въ жидкомъ состояніи, но серебро въ цинкѣ гораздо больше растворимо, чѣмъ въ свинцѣ. Слѣдовательно, веркблей отнормится къ цинку, какъ водный растворъ іода къ двууглероду (стр. 225), и серебро въ большей части переходитъ въ цинкъ. Обогащенному цинковому слою даютъ застыть и снимаютъ съ свинца. Можно раздѣлить оба металла или нагреваніемъ въ токъ водяного пара, причѣмъ цинкъ окисляется, или обработкой разведенными кислотами, причѣмъ цинкъ растворяется.

Кромѣ этого способа, существуетъ еще много другихъ. Нѣкоторыя серебряныя руды обжигаютъ съ прибавленіемъ поваренной соли; отъ этого серебро переходитъ въ хлористое серебро, которое можно извлечь концентрированнымъ растворомъ поваренной соли, амміакомъ, цианистымъ калиемъ или сѣрноватистой солью. Въ другихъ случаяхъ имѣющееся сѣрнистое серебро можно окислительнымъ обжиганіемъ перевести въ сѣрнокислосеребро, которое выщелачиваютъ водою и переводятъ металлической мѣдью или желѣзомъ въ металлическое серебро. Различные методы основываются на примѣненіи ртути для возстановленія и извлеченія серебра; наконецъ, серебро, такъ или иначе переведенное въ растворъ, легко выдѣлится электролизомъ.

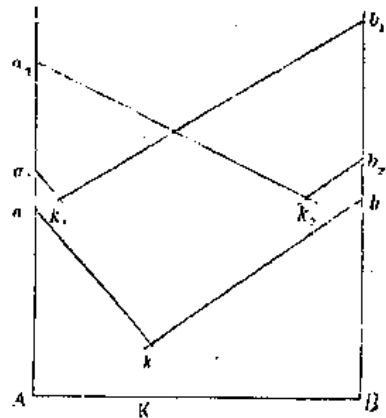


Рис. 118.

Эвтектическія смѣси. Сейчасъ указанное явленіе, что изъ жидкой смѣси выдѣляется смѣсь твердыхъ веществъ того же самого состава, какъ и растворъ, не ограничивается даннымъ случаемъ, но имѣетъ общее значеніе. Оно наступаетъ всегда, если два вещества *A* и *B* въ жидкой формѣ смѣшиваются во нѣкихъ отношеніяхъ.

Представимъ составъ жидкихъ смѣсей вдоль линіи *AB* (рис. 118), раздѣливъ ее въ отношеніи количества веществъ, которые имѣются въ растворѣ; *A* представляетъ, слѣдовательно, чистое вещество *A*, *B*—чистое вещество *B* и каждая точка, лежащая между *AB*,—смѣсь обоихъ веществъ. Перпендикулярно къ *AB* наносимъ температуры, при которыхъ соответствующая смѣсь находится въ равновѣсіи съ твердымъ веществомъ. Пусть *a* и *b*—точки плавленія веществъ *A* и *B*.

Если къ чистому веществу *A* прибавить немного *B*, то, по общему правилу (стр. 154), его точка плавленія понижается, и причѣмъ тѣмъ болѣе, чѣмъ болѣе прибавлено *B*. Это измѣненіе происходитъ болѣею частью пропорціонально прибавленному количеству, такъ что соответствующія температуры выражаются почти прямою линіею *ak*.

То же самое относится къ B ; также отъ точки b вправо должна понижаться нѣкоторая прямая, изображающая температуры, при которыхъ жидкая смѣсь находится въ равновѣсїи съ твердымъ веществомъ B , т.-е. температуры плавленія B въ присутствїи смѣшанной жидкости. Двѣ линїи будутъ пересѣкаться въ точкѣ k .

На линїи ak жидкость въ равновѣсїи съ твердымъ A , на линїи bk —съ твердымъ B . Значитъ, въ точкѣ k жидкость находится въ равновѣсїи съ обоими твердыми веществами, и такъ какъ двѣ прямыя пересѣкаются только въ одной точкѣ, то имѣется одна жидкая смѣсь, находящаяся одновременно въ равновѣсїи съ обоими твердыми веществами.

Это слѣдуетъ на основанїи закона фазъ. Мы имѣемъ два вещества, и въ точкѣ k присутствуютъ четыре фазы, именно жидкость, оба твердыхъ вещества и парь ¹⁾. Такимъ образомъ, не остается ни одной степени свободы, и всѣ переменныя, т.-е. давленїе, температура и составъ, имѣютъ опредѣленные величины.

Итакъ, если охлаждать какую угодно жидкую смѣсь, то изъ двухъ веществъ будетъ выдѣляться то, которое оказывается въ избыткѣ по отношенїю къ составу, опредѣляемому точкой k . При пониженїи температуры это продолжается до тѣхъ поръ, пока не достигнута точка k . Здѣсь оба вещества выдѣляются одновременно, и притомъ въ такомъ отношенїи, что точка плавленія и составъ жидкости не измѣняются. Смѣсь, отвѣчающая точкѣ k , относится, слѣдовательно, какъ индивидуальное вещество, потому что оно показываетъ постоянную точку плавленія, хотя это—смѣсь. Эти отношенія очень походятъ на отношенія кислоты съ постоянной точкой кипѣнїя (стр. 180).

Такую смѣсь съ постоянной точкой плавленія называютъ *эвтектической смѣсью*, а точку k —*эвтектической точкой*. Точка плавленія эвтектической смѣси неизмѣнно всегда лежитъ ниже точки плавленія составныхъ частей, и притомъ тѣмъ ниже, чѣмъ ближе лежатъ точки плавленія обонхъ твердыхъ веществъ. На рис. 118 указаны различные возможные случаи (точки k_1 и k_2), которые даютъ представленїе объ этихъ отношенїяхъ.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ШЕСТАЯ.

Таллїи.

Общїя свѣдѣнїя. Таллїй занимаетъ замѣчательное среднее положенїе между различными другими элементами. По физическимъ свойствамъ свободнаго элемента онъ примыкаетъ къ свинцу, потому что, подобно ему, мягокъ, тягучъ и имѣетъ большую плотность. Гидратъ окиси таллїя, легко растворимый въ водѣ, обезпечиваетъ ему мѣсто

¹⁾ Если исключить парь, то получаемъ одну свободу, т.-е. точка k перемежается (очень мало) въ зависимости отъ давленїя.

среди щелочныхъ металловъ, съ которыми онъ изоморфенъ въ различныхъ соединеніяхъ, трудно растворимыя галогидныя соединенія приближаютъ его къ серебру, мѣди и ртути, а въ другомъ ряду соединеній таллій обнаруживаетъ связь съ трехзначными элементами, алюминіемъ и желѣзомъ.

Таллій былъ открытъ съ помощью спектроскопа; въ его соединенія при накаливаніи въ пламени буазеновской горѣлки, гдѣ они быстро улетучиваются, показываютъ зеленое окрашиваніе, которое при спектральномъ изслѣдованіи является въ видѣ единственной блестящей зеленой линіи.

Таллій встрѣчается въ природѣ очень мало, но, какъ и другіе элементы, которые можно открывать въ малыхъ количествахъ, оказался довольно распространеннымъ. Онъ получается, какъ побочный продуктъ изъ отбросовъ на сѣрнокислыхъ заводахъ, перерабатывающихъ колчеданы, содержащіе таллій, а также какъ спутникъ цинка изъ маточныхъ растворовъ отъ цинка. Последнимъ путемъ можно было бы добыть его въ значительныхъ количествахъ, если бы только въ немъ была потребность.

Какъ указано, металлическій таллій очень походитъ на свинецъ, только еще мягче. Плотность его 11,9, точка плавленія 290°. На бумагѣ онъ оставляетъ сѣрый штрихъ, скоро исчезающій въ дѣйствиіе окисленія. На воздухѣ свѣжая поверхность металла, почти серебристо-бѣлаго цвѣта, быстро тускнѣетъ, благодаря окисленію. Въ ряду напряженія онъ помѣщается между кадміемъ и желѣзомъ, слѣдовательно, легко выдѣляетъ водородъ изъ разведенныхъ кислотъ. Въ самомъ дѣлѣ, онъ растворяется во всѣхъ кислотахъ, если только онѣ не дадутъ трудно растворимыхъ солей таллія, на примѣръ, въ сѣрной и азотной кислотахъ, и изъ растворовъ легко выдѣляется въ металлическомъ видѣ цинкомъ и кадміемъ.

Таллій образуетъ два рода элементарныхъ іоновъ, однозначный Tl^+ и трехзначный Tl^{+++} . Первый іонъ обуславливаетъ сходство съ щелочными металлами, второй—съ алюминіемъ.

Соли закиси таллія получаютъ при раствореніи металла въ разведенныхъ кислотахъ, съ выдѣленіемъ водорода. Раствореніе въ азотной кислотѣ, которое совершается также съ восстановленіемъ ея (очень разведенная кислота даетъ водородъ), приводитъ къ азотнокислой закиси таллія. Напротивъ, свободный хлоръ переводитъ соли закиси въ соли окиси таллія.

Іонъ закиси таллія, Tl^+ , безцвѣтенъ, подобно свинцу, дѣйствуетъ ядовито и можетъ распознаваться по различнымъ трудно растворимымъ солямъ, въ особенности по іодистой соли желтаго цвѣта. Гидратами и карбонатами щелочей онъ не осаждается, чѣмъ и отличается отъ іоновъ другихъ тяжелыхъ металловъ.

Гидратъ закиси таллія, $TlOH$, получается при разложеніи сульфата закиси таллія ѣдкимъ баритомъ въ видѣ раствора съ сильной щелочной реакціей, который диссоциируетъ, подобно ѣдкимъ щелочамъ, на іонъ закиси и гидроксиль. Онъ окрашиваетъ въ синій цвѣтъ лакмусъ, въ бурый — куркуму и при смачиваніи пальцевъ дѣлаетъ кожу скользкой. При выпариваніи получается гидратъ окиси, кристаллизую-

щійся съ $1 H_2O$, желтоватаго цвѣта; въ противоположность їдкимъ щелочамъ, этотъ гидратъ очень легко теряетъ элементы воды и переходитъ въ окись или закись таллія Tl_2O , бураго цвѣта. Выдѣленіе воды происходитъ уже при температурѣ кипящей водяной бани, такъ что растворъ при выпариваніи оставляетъ по краямъ темно-бурыя полосы, которыя сейчасъ же исчезаютъ при смачиваніи жидкостью.

Сульфатъ закиси таллія, Tl_2SO_4 , кристаллизуется безъ воды въ ромбическихъ формахъ сѣрниокислаго калия, съ которымъ онъ изоморфенъ; въ водѣ довольно растворимъ, съ сульфатами трехзначныхъ металловъ образуетъ двойныя соли правильной системы, вполне подходящія къ крѣпкамъ щелочныхъ металловъ. Точно такъ же онъ можетъ давать съ двухзначными сульфатами ряда купороса соотвѣтствующія моноклиническія двойныя соли.

Нитратъ закиси таллія, $TlNO_3$, также кристаллизуется безъ воды, растворяется въ 10 вѣсовыхъ частяхъ воды при обыкновенной температурѣ и плавится при 205° . Смѣшанная съ другими нитратами, можно получать сравнительно легкоплавкія массы, которыя можно применять въ качествѣ тяжелыхъ жидкостей (твердый нитратъ таллія имѣетъ плотность 5,8).

Карбонатъ закиси таллія, Tl_2CO_3 ,—безводная соль, которая, растворяясь въ 20 частяхъ воды, даетъ щелочную жидкость. Въ водѣ, содержащей избытокъ углекислоты, соль растворяется легче, однако, кислый карбонатъ въ твердомъ видѣ съ достоярностью неизвѣстенъ.

Фосфорнокислыя и борнокислыя соли также растворимы въ водѣ, такъ что и въ этомъ отношеніи таллій примыкаетъ къ щелочнымъ металламъ.

Сѣрнистый таллій, Tl_2S ,—темно-бурый осадокъ, получающійся отъ сѣроводорода изъ нейтральныхъ солей, но не изъ кислыхъ. Растворимость и, следовательно, отношенія при осажденіи ближе всего стоятъ къ сѣрнистому цинку, только сѣрнистый таллій оказывается еще нѣсколько болѣе растворимымъ. Поэтому и осажденный сѣрнистый металлъ снова растворяется въ разведенныхъ кислотахъ.

Хлористая закись таллія. По своимъ галогиднымъ соединеніямъ таллій ближе всего стоитъ къ серебру, такъ какъ эти вещества представляютъ бѣлые или желтые, тяжелые порошки, чувствительные къ свѣту; растворимость ихъ также убываетъ съ возрастаніемъ соединительнаго вѣса галоида.

Хлористый таллій, $TlCl$, получается въ видѣ бѣлаго, медленно темнѣющаго на свѣту осадка, при взаимодействіи его іоновъ въ растворѣ. Одна часть требуетъ для растворенія 300 частей воды.

Въ аммиакѣ $TlCl$ не растворяется, но растворяется въ сѣрниоватокислыхъ соляхъ, образуя комплексное соединеніе; съ растворимыми хлористыми металлами соеѣзмъ не даетъ комплексовъ; поэтому водные растворы соли осаждаются отъ прибавленія соляной кислоты или хлористыхъ солей, вълѣдствіе возрастанія хлоръ-іона. При дѣйствіи хлора въ водѣ онъ опять переходитъ въ растворимый хлорный таллій.

Бромистый таллій—желто-бѣлый осадокъ, растворимость котораго значительно меньше, чѣмъ хлористой соли, но въ остальномъ имѣетъ подобныя же свойства.

Иодистый таллій также выпадаетъ изъ очень слабыхъ растворовъ при взаимодействіи іоновъ Tl^I и I^- въ видѣ желтаго осадка, который требуетъ для растворенія около 15.000 частей воды; въ іодистомъ калиѣ, по извѣстнымъ причинамъ онъ растворяется еще труднѣе. Этой солью пользуются для открытія и выдѣленія таллія. Въ разведенныхъ кислотахъ онъ немного болѣе растворимъ, нежели въ чистой водѣ, потому что это— соль сильной іодистоводородной кислоты (стр. 426).

Фтористый таллій въ противоположность другимъ таллоиднымъ соединеніямъ— легко растворимая соль.

Трехзначный іонъ окиси таллія Tl^{III} — слегка желтоватаго цвѣта и образуется изъ іона закиси съ помощью довольно сильныхъ окислителей, какъ хлоръ и хамелеонъ. Обратно онъ очень легко переходитъ опять въ іонъ закиси.

Гидратъ окиси таллія получается въ видѣ осадка, бураго цвѣта, по вѣдшему виду напоминающаго гидратъ окиси желѣза, при дѣйствіи растворимыхъ основаній на какую-нибудь соль окиси таллія. При высушиваніи получается вещество, состава $TlO(OH)$, свѣжеосажденный, вѣроятно, имѣетъ, составъ $Tl(OH)_3$. При прокаливаніи гидратъ окиси таллія, а также легко и кислородъ, переходитъ въ закись таллія. Окись таллія Tl_2O_3 получается также при электролизѣ солей закиси таллія; она осаждается на анодѣ въ видѣ чернаго шлама, но съ трудомъ удается получить вещество опредѣленнаго состава.

Гидратъ окиси таллія— очень слабое основаніе; его соли въ водномъ растворѣ испытываютъ сильный гидролизъ и при большомъ разжиженіи выдѣляютъ почти весь гидратъ, причемъ кислота остается въ растворѣ. Наиболѣе устойчива хлористая соль, получаемая изъ хлористаго таллія въ растворѣ при дѣйствіи хлора; менѣе устойчива бромистая, а при попыткѣ приготовить іодистую соль окиси получается іодистый таллій и свободный іодъ.

Сѣрникоислая окись таллія, $Tl_2(SO_4)_3$, способна образовывать квасцы съ щелочными сульфатами. Двойная соль, изъ сѣрникоислой закиси таллія и сѣрникоислой окиси таллія, которая также должна была бы давать квасцы, имѣетъ, впрочемъ, иную форму и иное содержаніе воды; ея составъ— $Tl_2.Tl(SO_4)_2.6H_2O$, гдѣ одинъ Tl —однозначный, другой—трехзначный металлъ.

Соединительный вѣсъ таллія— $Tl=204,1$.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ СЕДЬМАЯ.

Висмутъ.

Общая замѣчанія. Въ аналитическомъ отношеніи висмутъ примыкаетъ къ группѣ мѣди, такъ какъ образуетъ сѣрнистое соединеніе, нерастворимое въ разведенныхъ кислотахъ и сѣрнистыхъ щелочахъ. Но по химическому родству онъ такъ близко связанъ съ сурьмой и мышьякомъ, принадлежащими къ послѣдней группѣ, что его слѣдуетъ раз-

смагивать вмѣстѣ съ ними, а потому висмутъ удобно помѣстить при переходѣ отъ одной группы къ другой. Изъ числа названныхъ элементовъ висмутъ имѣеть наивысшій соединительный вѣсъ; слѣдовательно, по общему правилу у него основныя свойства выражены сильнѣе, чѣмъ у родственныя съ нимъ элементы, которые съ пониженіемъ соединительнаго вѣса теряютъ металлическій характеръ и способность давать основные окислы и, въ концѣ-концовъ, сходятъ на неметаллическіе элементы фосфоръ и азотъ, у которыхъ вполне развиты свойства образовывать кислоты.

Висмутъ—бѣлый, слегка красноватый металлъ съ рѣзко выраженнымъ кристаллическимъ строеніемъ, хрупокъ, не можетъ вытягиваться и подъ молотомъ разсыпается въ порошокъ. Онъ плавится при 270° , а при ярко-бѣломъ каленіи превращается въ паръ, плотность котораго даетъ нормальный вѣсъ 209, совпадающій съ соединительнымъ вѣсомъ. На воздухѣ не измѣняется; по отношенію къ водѣ также оказывается устойчивымъ. Разведенными кислотами не раздѣляется; въ ряду напряженія помѣщается между мѣдью и серебромъ, т.-е. онъ уже приближается къ благороднымъ металламъ; поэтому въ природѣ встрѣчается свободный металлъ и, кромѣ того, въ связанномъ состояніи, въ видѣ висмутоваго блеска. Азотная кислота растворяетъ висмутъ съ выдѣленіемъ окиси азота.

Висмутъ легко даетъ сплавы съ другими металлами, причемъ по общему закону понижаетъ точку плавленія. Отъ прибавленія свинца, олова и кадміи получаютъ сплавы, плавящіеся ниже 100° , значитъ, разжижающіеся въ кипящей водѣ.

Соединительный вѣсъ висмута былъ опредѣленъ извѣщиваніемъ металла и получаемой изъ него окиси; онъ извѣстенъ не вполне точно, и долженъ быть принятъ $Vi=208,5$.

Висмутъ-іонъ. Висмутъ образуетъ одинъ элементарный трехзначный іонъ Vi^{+++} . Это почти единственный іонъ, который можно произвести отъ висмута, потому что склонность этого металла образовывать комплексы чрезвычайно мала, и, кромѣ нѣкоторыхъ органическихъ іоновъ, въ которыхъ содержится висмутъ, другіе едва ли извѣстны.

Висмутъ-іонъ безцвѣтенъ и съ гидроксидомъ даетъ крайне слабое основаніе. Вслѣдствіе этого явленія гидролиза у солей висмута такъ рѣзко выражено, что можетъ считаться аналитическимъ признакомъ. Такъ какъ образующіеся при этомъ основныя соединенія трудно растворимы въ водѣ, то соли висмута осаждаются простымъ разжиженіемъ водой; отъ прибавленія кислотъ осадокъ снова растворяется.

Наиболѣе извѣстная соль—азотнокислый висмутъ, который получается въ видѣ водныхъ кристалловъ, $Vi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, если кристаллизовать растворъ висмута изъ азотной кислоты. Эти кристаллы при обжиганіи водой выдѣляютъ сѣжно-бѣлый кристаллическій порошокъ основного азотнокислаго висмута, $Vi(OH)_2NO_3$, который употребляется въ медицинѣ подъ названіемъ Bismutum subnitricum. Отщепляющаяся азотная кислота переходитъ въ растворъ и обуславливаетъ то, что другая часть висмутовой соли можетъ оставаться въ растворѣ. Такимъ образомъ, въ растворѣ по отношенію къ осадку основной соли устанавливается химическое равновѣсіе, которое характеризуется тѣмъ, что водородъ-іонъ свободной кислоты въ такой степени понижаетъ концентрацію

гидроксидъ изъ воды, въ какой это требуется для достиженія произведенія растворимости основной соли.

Избытокъ растворимой щелочи осаждаетъ изъ растворовъ гидратъ окиси висмута, $Bi(OH)_3$. Это—бѣлый осадокъ, не растворимый ни въ аммиакѣ, ни въ ѣдкомъ кали. Первое зависитъ отъ крайне незначительнаго развитія его основныхъ свойствъ; послѣднее показываетъ, что онъ не можетъ замѣтно отщеплять также водородъ-ионъ и давать кислородный анионъ, какъ это бывасть у многихъ другихъ слабыхъ основаній.

При нагреваніи гидратъ окиси теряетъ воду и переходитъ въ окись висмута, Bi_2O_3 , желтый порошокъ, который при высокой температурѣ становится бурнымъ, плавится и при охлажденіи застываетъ въ кристаллы.

Сурьнокислый висмутъ, $Bi_2(SO_4)_3$, въ нечистомъ видѣ получается при нагреваніи висмута съ концентрированной сѣрной кислотой; при дѣйствіи воды переходитъ въ трудно растворимую основную соль $Bi_2(OH)_4(SO_4)$. Съ сѣрьнокислымъ калиемъ образуетъ очень характерную двойную соль $KBi(SO_4)_2$.

Отъ прибавленія сѣрьноватокислаго натра къ солямъ висмута получается прозрачная жидкость, которая, медленно разлагаясь, выделяетъ сѣрьнистый висмутъ. Впрочемъ, здѣсь образуется натровая соль комплексной висмут-тіосѣрной кислоты, потому что отъ прибавленія солей калия выпадаетъ очень трудно растворимый осадокъ, $K_3Bi(S_2O_3)_3$, который можно разсматривать, какъ калийную соль названной кислоты. Больше точныхъ изслѣдованій относительно того, имѣемъ ли мы здѣсь комплексный ионъ висмута (что вѣроятно), еще не имѣется. Этотъ осадокъ желтаго цвѣта былъ предложенъ, какъ средство для открытія и выдѣленія калия.

Хлористый висмутъ, $BiCl_3$, очень легко получается изъ висмута и свободнаго хлора, которые соединяются съ значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Это—бѣлое, мягкое, однако, кристаллическое, вещество, которое отъ избытка висмута окрашивается въ очень темный цвѣтъ, что указываетъ на образованіе низшаго хлористаго соединенія, можетъ быть, $BiCl$, однако, въ чистомъ видѣ такое вещество не было получено. Съ водою хлористый висмутъ сейчасъ же выделяетъ сѣжно-бѣлый осадокъ основной соли или, вѣрнѣе, хлоровисъ висмута, $Bi(OCl)$. Вещество имѣетъ нѣкоторое сходство съ однозначными хлористыми солями серебра и ртути какъ по внѣшнему виду и трудной растворимости, такъ и по свойству окрашиваться на свѣту въ сѣрый цвѣтъ; сходство можно представить схематически, допустивъ въ этомъ и подобныхъ соединеніяхъ висмута однозначный ионъ BiO^+ , который можно назвать висмутиломъ. Однако, пока это лишь формальное допущеніе, потому что дѣйствительное существованіе такого іона въ растворѣ не доказано.

Хлорокись висмута, $BiOCl$, такъ мало растворима въ водѣ, что ею можно пользоваться для отдѣленія висмута. Для этого требуется только ввести хлоръ-ионъ въ какомъ-либо видѣ и затѣмъ разжижать растворы. Разжиженіе приходится вести тѣмъ дальнѣе, чѣмъ кислота была первоначальная жидкость; поэтому рекомендуется при этомъ способѣ устрѣмлять избытокъ кислоты какимъ-либо основаніемъ.

Съ хлористымъ висмутомъ очень сходенъ бромистый висмутъ, который также дастъ весьма трудно растворимую бромокись висмута бѣлаго цвѣта.

Иодистый висмутъ получается или изъ элементовъ, или осажденіемъ солей висмута большимъ избыткомъ іодистаго калия, въ видѣ темно-краснаго кристаллическаго осадка, который водою разлагается гораздо медленнѣе, чѣмъ другія галогидныя соединения. Отъ большого количества воды образуется іодокись висмута, красивый красный порошокъ.

Иодистый висмутъ растворяется въ іодисто-водородной кислотѣ и даетъ висмuto-іодисто-водородную кислоту, $HBiJ_4 \cdot 4H_2O$. Съ іодистыми щелочами получаютъ соли этой кислоты, изъ которыхъ извѣстна калийная соль въ видѣ рубиново-красныхъ пластинокъ. Комплексный анионъ BiJ_4^- , впрочемъ, довольно непрочно и водою разлагается на іодокись висмута и свободный іодистый водородъ.

Сѣрнистый висмутъ, Bi_2S_3 , образуется отъ сѣрвоводорода въ растворахъ висмута, въ видѣ темно-бураго осадка. Въ кристаллической формѣ Bi_2S_3 получается при сплавленіи металлическаго висмута съ небольшимъ количествомъ сѣры; образовавшійся сѣрнистый висмутъ растворяется въ металлахъ и выдѣляется при охлажденіи въ друзахъ. Въ природѣ встрѣчается въ видѣ висмутоваго блеска, который, обжиганіемъ и восстановленіемъ полученной окиси съ углемъ, перерабатывается на металлическій висмутъ.

Сѣрнистый висмутъ нерастворимъ въ разведенныхъ кислотахъ, напротивъ, въ концентрированной соляной кислотѣ при нагреваніи растворяется съ выдѣленіемъ сѣрвоводорода. Въ сѣрнистыхъ щелочахъ замѣтно не растворяется, въ противоположность своимъ ближайшимъ родственникамъ, сурьмѣ и мышьяку. Напротивъ, сплавленіемъ сѣрнистаго висмута съ сѣрнистыми щелочами можно получить хорошо кристаллизующіеся, съ металлическимъ блескомъ, соединения $KBiS_2$ и $NaBiS_2$, быстро окисляющіеся на воздухѣ.

Другія соединения. Выше было указано, что низшее хлористое соединеніе висмута, вѣроятно, существуетъ, однако, оно неизвѣстно въ чистомъ видѣ. Указывается также соответствующее кислородное соединеніе Bi_2O_3 . Оно получается, въ видѣ темно-бураго порошка, при осторожномъ восстановленіи гидрата окиси висмута.

Высшее кислородное соединеніе висмута, Bi_2O_5 , или *висмутовой ангидридъ* образуется изъ гидрата окиси висмута съ помощью сильныхъ окислителей. Окись висмута при сплавленіи на воздухѣ съ кали или натромъ также окисляется въ бурюю массу, которая при обработкѣ водою оставляетъ висмутовой ангидридъ съ содержаніемъ щелочи. Въ бурюю сплавъ, возможное дѣло, заключается щелочная соль висмутовой кислоты, между тѣмъ въ водномъ растворѣ не удастся получить такіа соли, такъ какъ онѣ сейчасъ же гидролизуются. Висмутовой ангидридъ является въ видѣ тяжелаго бураго порошка или въ видѣ гидрата краснаго цвѣта, въ кислотахъ или основаніяхъ не растворяется, но растворяется соляной кислотой, съ выдѣленіемъ хлора, образуя треххлористый висмутъ.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ВОСЬМАЯ.

Сурьма.

Общая свѣдѣнія. Сурьмой мы начинаемъ разсмотрѣніе металловъ группы олова, въ которой соединенъ цѣлый рядъ элементовъ, относящихся къ различнымъ естественнымъ семействамъ и образующихъ соответствующія подгруппы. Ихъ общій признакъ составляетъ рѣзко выраженная способность давать кислотныя соединенія, вмѣсто основныхъ окисловъ другихъ тяжелыхъ металловъ. Окислы, именно болѣе богатые кислородомъ, относятся, какъ ангидриды кислотъ, а сѣрнистыя соединенія растворяются въ сѣрнистыхъ щелочахъ, образуя сульфосоли или тиосоли. Последний признакъ, важный для аналитической химіи, даль основаніе для образованія всей группы и существующія здѣсь отношенія сейчасъ будутъ разобраны болѣе подробно.

По разнообразнымъ и сложнымъ отношеніямъ родства между этими элементами мы не разъ найдемъ связь съ другими группами, и разсматриваемые здѣсь элементы возможно было бы отнести къ ранѣе изученнымъ. Впрочемъ, нельзя создать систематику, удовлетворительную по всѣхъ отношеніяхъ, а потому въ принятомъ здѣсь порядкѣ рѣшающую роль играютъ, въ сущности, дидактическія соображенія.

Сурьма. Сурьма примыкаетъ, съ одной стороны, къ висмуту, съ другой—къ мышьяку и фосфору. Такимъ образомъ, она образуетъ переходъ между металлами и не-металлами, между тѣмъ по существу еще остается на сторонѣ металловъ.

Сурьма—сѣро-бѣлый блестящій металлъ, плотность котораго—6,7; изъ жидкаго состоянія застываетъ въ ясно кристаллическомъ видѣ и при всѣхъ температурахъ настолько хрупка, что ее можно растирать или толочь въ порошокъ; плавится при 440°, а выше превращается въ паръ. Паръ не показываетъ постоянного нормальнаго явса, который приближается къ 290; это число не отвѣчаетъ простой формулѣ, но лежитъ между Sb_2 и Sb_3 ; вѣроятно, дѣло идетъ о смѣси различныхъ паровъ, можетъ быть, Sb_4 и Sb .

Въ ряду напряженія сурьма стоитъ рядомъ съ висмутомъ, значить, не разлагаетъ разведенныя кислоты и на воздухѣ сохраняется. При накаливаніи легко окисляется; шарикъ сурьмы, сплавленный передъ паяльной трубкой на углѣ, остается нѣкоторое время раскаленнымъ по удаленіи пламени, сгорая въ окисъ сурьмы. Если бросить сильно раскаленный шарикъ сурьмы на листъ бумаги съ загнутыми краями, то онъ, продолжая горѣть, бѣгаетъ по бумагѣ и оставляетъ весьма правильные слѣды въ формѣ гиперболъ (рис. 119).

Кромѣ обыкновенной сурьмы, существуетъ еще другая форма съ меньшей устойчивостью; она получается въ видѣ серебристо-бѣлаго металла съ плотностью 5,78, при продолжительномъ электролизѣ хлористой сурьмы въ соляной кислотѣ. Выдѣлившійся металлъ при царапаніи какимъ-нибудь острымъ превращается съ легкимъ взрывомъ въ пыль, причемъ выдѣляется много тепла и получается обыкновенная сѣрая

сурьма. Аллотропный металл не чистъ, но заключаетъ въ себѣ хлористую сурьму, количество которой зависитъ отъ условій опыта.

Ионы сурьмы. Сурьма можетъ образоватъ соединенія трехзначнаго и пятизначнаго типа, изъ которыхъ, впрочемъ, только первый даетъ основные гидраты, тогда какъ гидратъ окиси второго типа является кислородной кислотой. Оба показываютъ основныя, соответственно кислоты, свойства лишь въ очень слабой степени и поэтому число хорошо изученныхъ солей сурьмы не велико.

Соединенія трехзначнаго типа лучше извѣстны и болѣе прочны; исключительно этотъ типъ встрѣчается въ природѣ. Соединенія пятизначнаго типа образуются изъ первыхъ дѣйствіемъ сильныхъ окислителей и легко обратно возстаиваются.

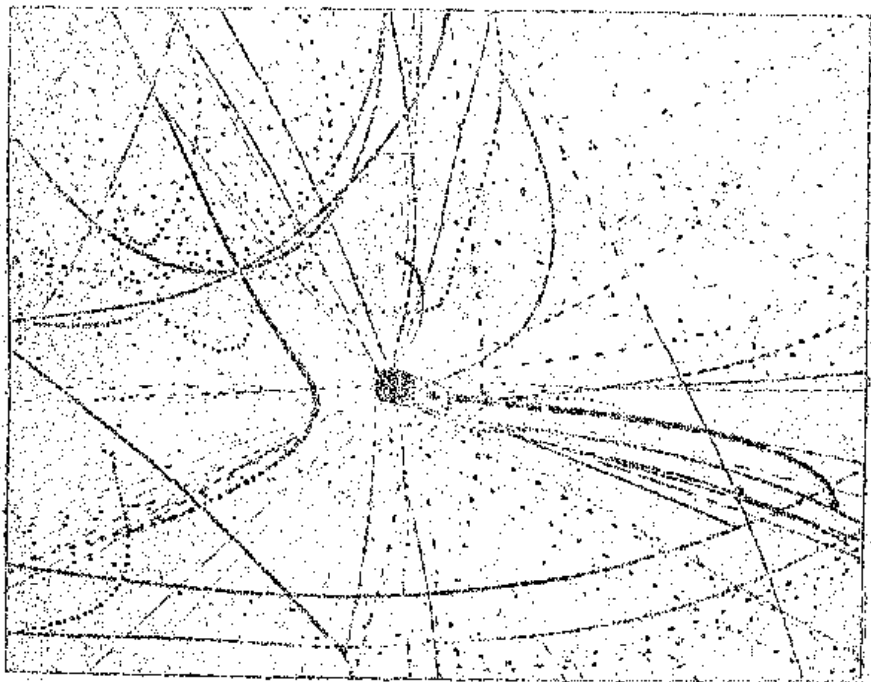


Рис. 119.

Хотя трехзначный ионъ Sb^{+++} , вѣроятно, существуетъ, такъ какъ извѣстны растворы сурьмяныхъ солей, которые въ общемъ ведутъ себя, какъ соли, однако, эти соли, производимыя отъ гидрата $Sb(OH)_3$, испытываютъ сильный гидролизъ въ водѣ, и прозрачные растворы могутъ получаться лишь при очень большомъ избыткѣ кислоты. Поэтому свойства сурьмы-иона Sb^{+++} извѣстны не очень точно; о немъ можно только сказать, что онъ безцвѣтенъ и на организмы высшихъ животныхъ дѣйствуетъ, какъ сильный ядъ. Въ незначительныхъ количествахъ онъ дѣйствуетъ, какъ рвотное.

Гидратъ окиси сурьмы, $Sb(OH)_3$, получается, при гидролизѣ солей сурьмы, въ видѣ бѣлаго осадка, легко теряющаго воду съ обра-

лованієм ангидрида Sb_2O_3 . Дѣйствіемъ концентрированныхъ кислотъ его можно перевести въ соли, которыя при разжиженіи водою снова разлагаются. Въ щелочахъ $Sb(OH)_3$ растворяется; следовательно, онъ можетъ отщеплять водородъ-іонъ и дѣйствовать, какъ кислота, подобно глинозему. Образующіеся при этомъ соли являются восстановителями и выдѣляютъ, напримеръ, серебро изъ его солей.

Оксидъ сурьмы, Sb_2O_3 , легко кристаллизуется и оказывается диморфной, такъ какъ даетъ кристаллы или правильной или ромбической системы. Плотность первой формы 5,3, второй—5,6. Какая изъ двухъ болѣе устойчива, это еще не установлено, однако, повидимому, ромбическая, потому что она гораздо болѣе встрѣчается въ природѣ. Во всякомъ случаѣ обѣ онѣ болѣе устойчивы, чѣмъ гидратъ окиси, такъ какъ послѣдній подъ водою превращается въ кристаллическую окисль.

Треххлористая сурьма, $SbCl_3$, получается изъ металлической сурьмы и хлора, если сурьма въ избыткѣ; выгоднѣе готовить ее нагрѣваніемъ сѣрной сурьмы въ концентрированной соляной кислотѣ, причемъ выдѣляется сѣроводородъ. Водный растворъ выпаривается и дистиллируется; тогда перегоняется безводная хлористая сурьма. Замѣчательно, что при этомъ соль не распадается на соляную кислоту и окисль сурьмы, какъ это бывастъ, напримеръ, съ хлористымъ алюминіемъ, хотя окисль алюминія—болѣе сильное основаніе; икроютъ, это зависитъ отъ того, что треххлористая сурьма въ концентрированномъ растворѣ очень мало распадается на іоны, а потому соответственно меньше гидролизуется.

Треххлористая сурьма получается въ видѣ бѣлой, кристаллической, полутвердой массы, которая легко плавится и кипитъ при 220° . Водою разлагается, причемъ отщепляются трудно растворимыя хлорокиси, составъ которыхъ зависитъ отъ количества воды, потому что онѣ содержатъ чѣмъ меньше хлора, тѣмъ болѣе было воды.

Среди нихъ наиболѣе характерно кристаллическое соединеніе $Sb_2O_5Cl_2$; однако, и оно при дальнѣйшемъ дѣйствіи воды распадается на окисль сурьмы и соляную кислоту.

Треххлористая сурьма соединяется съ соляной кислотой въ комплексную антимоно-хлористоводородную кислоту, соли которой получаются при совместной кристаллизаціи растворимыхъ хлористыхъ солей съ треххлористой сурьмой. Составъ этихъ солей отчасти различенъ типомъ, и определенно неизвѣстно, имѣются ли здѣсь различныя комплексныя кислоты, или отчасти двойныя соли. Наиболѣе частый типъ— Al_2SbCl_6 , т. е. съ трехзначнымъ аніономъ $SbCl_6^{III}$.

Трехбромистая сурьма, $SbBr_3$, получается при сильномъ накаливаніи изъ элементовъ. Она походитъ на хлористую сурьму и, подобно ей, отъ воды распадается на основныя соли и бромистый водородъ. Точка кипѣнія 270° , точка плавленія 95° .

Трехіодистая сурьма, SbI_3 , получается нагрѣваніемъ изъ элементовъ и кристаллизуется въ трехъ различныхъ формахъ, у которыхъ еще не изслѣдованы взаимныя отношенія устойчивости. Цвѣтъ кристалловъ, смотря по формѣ, темно-красный и до желто-зеленаго; точка плавленія устойчивыхъ при высокой температурѣ формъ— 167° , точка кипѣнія—

400°; парь трехіодистой сурьмы красиваго багрово-краснаго цвѣта. Водой разлагается, подобно другимъ галоиднымъ соединеніямъ; растворъ, получающійся при этомъ, содержитъ сурьму и обращенъ въ желтый цвѣтъ, что позволитъ заключить о присутствіи недиссоціированнаго іодистаго соединенія въ растворѣ. Осадокъ іодокиси отъ краснаго до желтаго цвѣта, и тѣмъ свѣтлѣе, чѣмъ меньше содержитъ іода.

Съ растворимыми іодистыми солями даетъ комплексы соли, относящіяся большей частью къ типу $MShJ_4$, съ аніономъ SbJ_4^- .

Трехфтористая сурьма, SbF_3 ,—бѣлая масса, похожая на хлористую сурьму, которая можетъ растворяться въ водѣ безъ осадка. Это зависитъ, вѣроятно, отъ очень малой электролитической диссоціации соли. Известны ея комплексныя соли съ фтористыми металлами.

Трехсѣрнистая сурьма. Соединеніе Sb_2S_3 встрѣчается въ природѣ, какъ самая распространенная сурьмяная руда, и называется сурьмянымъ блескомъ. Это сѣрое, съ металлическимъ блескомъ, вещество кристаллизуется въ длинныхъ иголкахъ, легко плавится и при нагреваніи на воздухѣ сгораетъ въ окись сурьмы и двуокись сѣры.

Изъ растворовъ трехзначной сурьмы сѣроводородъ осаждаетъ трехсѣрнистую сурьму въ видѣ оранжеваго, некристаллическаго осадка, который при слабомъ накаливаніи переходитъ въ сѣрую кристаллическую трехсѣрнистую сурьму. Наоборотъ, расплавленный сурьмяный блескъ при быстромъ охлажденіи даетъ аморфную массу, которая просвѣчиваетъ темно-краснымъ цвѣтомъ, а въ порошокъ имѣетъ оранжевый цвѣтъ. Итакъ, здѣсь оказывается отношеніе, сходное съ отношеніемъ между аморфной и кристаллической сѣрой, такъ какъ аморфная форма болѣе неустойчива; только скорость превращенія при обыкновенной температурѣ настолько мала, что его не удается наблюдать.

Сѣрнистая сурьма замѣтно не растворяется въ разведенныхъ кислотахъ; въ крѣпкой соляной кислотѣ она растворяется съ выдѣленіемъ сѣроводорода. Поэтому сурьма осаждается сѣроводородомъ изъ кислаго раствора, разумѣется, если концентрація кислоты не велика. Если сѣрнистую сурьму растворить въ концентрированной соляной кислотѣ, и затѣмъ жидкость, въ которой остается сѣроводородъ, разбавить водой, то выпадаетъ оранжевый осадокъ трехсѣрнистой сурьмы. Странное явленіе, именно образованіе осадка (не гидролитическаго), подъ влияніемъ воды объясняется тѣмъ, что находящаяся въ концентрированномъ растворѣ треххлористая сурьма содержитъ сурьму почти только въ недиссоціированномъ состояніи (стр. 661); сурьма-іонъ, необходимый для реакціи съ сѣроводородомъ, образуется только при разжиженіи.

Въ сѣрнистыхъ щелочахъ, въ особенности въ многосѣрнистыхъ, сѣрнистая сурьма легко растворяется. При этомъ въ присутствіи избытка сѣры получается соединеніе пятизначнаго ряда; реакція повиднѣ будетъ разсмотрѣна подробнѣе.

* Сѣрнистая сурьма растворяется также въ горячихъ растворахъ ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей; при охлажденіи и разжиженіи она снова выпадаетъ въ видѣ бурого порошка. Этотъ осадокъ въ прежнее время примѣнялся въ медицинѣ подъ названіемъ кормосъ; но такъ какъ онъ представляетъ собой нестойкую смесь сѣристой сурьмы

и окиси сурьмы, то его медицинское дѣйствіе не одинаково, смотря по приготовленію. Происходящая при этомъ реакціи недостаточно разъяснена; въ сущности, здѣсь дѣло идетъ объ образованіи щелочныхъ солей окиси сурьмы (стр. 661) и соответствующихъ солей трехсѣрнистой сурьмы, которыя существуютъ въ концентрированномъ и горячемъ растворѣ, между тѣмъ какъ при охлажденіи и разжиженіи равновѣсіе измѣняется въ противоположномъ направленіи, т.-е. съ образованіемъ сѣрнистой сурьмы.

Осажденіемъ соединеній сурьмы сѣроводородомъ пользуются для открытія и опредѣленія сурьмы. Такъ какъ аморфный осадокъ даже послѣ высушиванія при 100° еще содержитъ замѣтныя количества воды, то для количественныхъ опредѣленій его превращаютъ осторожнымъ накаливаніемъ въ отсутствіи кислорода (въ токъ углекислаго газа) въ сѣрую кристаллическую форму постоянного состава.

Природный сурьмяный блескъ служитъ для добыванія металла. Красная аморфная форма применяется, какъ краска, подъ названіемъ сурьмяной киновари; вулканизированныя красныя каучуковыя издѣлія обращены сѣрнистой сурьмой.

Комплексыя соединенія сурьмы. Трехзначная сурьма обладаетъ рѣзко выраженной способностью, указанной при другихъ гидратахъ окисей, давать комплексныя соединенія съ органическими веществами, содержащими нѣсколько гидроксильныхъ. Наиболее важно соединеніе съ *винной кислотой*; она даетъ антимонон-винную кислоту (SbO —антимопиль), которая, въ противоположность другимъ соединеніямъ сурьмы, гидролитически не расщепляется водой и поэтому при раствореніи и разжиженіи не выдѣляетъ осадковъ основныхъ солей. Подробное разсмотрѣніе этихъ соединеній слѣдуетъ предоставить органической химіи; здѣсь же приходится указывать ихъ потому, что въ аналитической химіи винной кислотой пользуются для полученія прозрачныхъ слабыхъ растворовъ сурьмяныхъ солей. Для этой цѣли достаточно прибавить къ жидкости раствора винной кислоты: образованіе комплекснаго соединенія происходитъ настолько быстро, что результатъ наступать въ нѣсколько мгновеній. Сѣроводородъ осаждаетъ изъ такихъ растворовъ трехсѣрнистую сурьму, значить, комплексъ распадается на свои составныя части въ достаточной степени для превращенія производенія растворимости трехсѣрнистой сурьмы.

Пятихлористая сурьма. При помощи окислительныхъ средствъ переходятъ отъ соединеній трехзначной сурьмы къ соединеніямъ пятизначной. Если пропускать хлоръ въ треххлористую сурьму, то образуется тяжелая, дымящая на воздухѣ жидкость; она получается также изъ сурьмы и хлора въ случаѣ избытка послѣдняго. При 146° она начинаетъ кипѣть, и опредѣленіе плотности пара показываетъ, что большая часть ея въ видѣ паровъ находится въ неразложенномъ состояніи. Впрочемъ, она очень легко отщепляетъ хлоръ и уже при продолжительномъ кипяченіи оная выдѣляется въ такомъ количествѣ, что остается большой избытокъ треххлористой сурьмы. Въ общемъ соединеніе походитъ на пятихлористый фосфоръ (стр. 347), только оно нѣсколько устойчивѣе.

Пятихлористая сурьма соединяется съ водою, давая различныя гидраты, которые образуются, впрочемъ, только въ томъ случаѣ, если прибавлено немного воды, и которые съ малымъ количествомъ воды даютъ прозрачныя растворы; при раствореніи въ большомъ количествѣ воды происходитъ полный гидролизъ съ выдѣленіемъ трудно растворимой сурьмяной кислоты. Съ хлористымъ водородомъ $SbCl_3$ соединяется въ довольно прочное кристаллическое вещество, растворяющееся въ небольшомъ количествѣ воды; составъ его $H_2SbCl_{10} \cdot 10H_2O$.

Пятибромистая сурьма еще неизвѣстна; сомнительно также существованіе пятиодислой сурьмы.

Сурьмяная кислота. При разложеніи пятихлористой сурьмы большимъ количествомъ воды получается *сурьмяная кислота*, $Sb(OH)_5$, или же ея ангидридъ. Въслѣдствіе связи сурьмы съ фосфоромъ, можно было бы ожидать соответствующія кислоты: ортосурьмяную, H_2SbO_4 , пиротсурьмяную, $H_4Sb_2O_7$, и метасурьмяную, $HSbO_3$; между тѣмъ здѣсь различія далеко не такъ ясны и опредѣлены, какъ у фосфорныхъ кислотъ.

Осаждая отъ пятихлористой сурьмы повѣхъ высушиванія на воздухѣ имѣетъ приблизительно составъ орто-сурьмяной кислоты и представляетъ собой бѣлый порошокъ, мало растворимый въ водѣ, напротивъ, въ фѣдкомъ кали растворяющійся легко; съ фѣднымъ натромъ онъ даетъ почти нерастворимую соль, въ которую кислота превращается при обилии фѣдной щелочи. Составъ этой соли, которая довольно быстро образуется также изъ другихъ формъ сурьмяной кислоты, — $Na_2H_2Sb_2O_7$; это, слѣдовательно, кислая соль пиротсурьмяной кислоты. Благодаря трудной растворимости, она можетъ употребляться для открытія натровыхъ соединеній.

Результатъ, который служить для этой цѣли, готовится изъ калиевой соли метасурьмяной кислоты $KSbO_3$ нагреваніемъ сурьмы съ селитрой; кислородъ селитры переводитъ сурьму въ сурьмяную кислоту. При дѣйствіи воды названная соль переходитъ въ кислую соль пирокислоты: $2KSbO_3 + H_2O = K_2H_2Sb_2O_7$.

Различныя сурьмяныя кислоты уже при слабомъ нагреваніи теряютъ воду, переходя въ ангидридъ, Sb_2O_3 , желтоватый порошокъ, темнѣющій при нагреваніи. При болѣе сильномъ накаленіи отдастъ кислородъ, и останется соединеніе составъ SbO_2 или Sb_2O_4 . То же самое вещество получается при окисленіи сурьмы азотной кислотой въ видѣ бѣлаго остатка, нерастворимаго въ кислотѣ. Прежде его называли сурьмянистой кислотой, между тѣмъ сгорѣе уже можно разсматривать его, какъ сурьмянокислую окись сурьмы, въ случаѣ если бы вообще пришлось признать SbO_2 за опредѣленное соединеніе; его составъ нѣсколько измѣняется съ температурой.

Пятифтористая сурьма и сульфосоли сурьмы. Какъ указано на стр. 662, треххлористая сурьма растворяется въ ефритистыхъ щелочахъ и аммоніи, а изъ растворовъ могутъ быть получены хорошо кристаллизующіяся соли, въ которыхъ комбинація сурьмы и ефры образуетъ анионъ. Наиболѣе изучено натрое соединеніе Na_2SbS_4 , получающееся въ видѣ блѣдно-желтыхъ тетраэдровъ съ $9H_2O$ кристаллизационной воды, при кипяченіи емѣся ефритистаго натра (или фѣдкаго натра), ефры и

сѣрнистой сурьмы и послѣдующемъ охлажденіи профильтрованнаго раствора. По имени автора эта соль названа *солью Шлиппе*.

Какъ видно по формулѣ, это есть натровая соль іона SbS_4''' , который отвѣчаетъ іону ортосурьмяной кислоты, только здѣсь, вмѣсто кислорода, стоитъ сѣра. Мы уже раньше (стр. 398) встрѣчали такое соединеніе въ тиугольной кислотѣ, и тамъ были разъяснены существующія отношенія.

Въ разематриваемомъ здѣсь классѣ металловъ образованіе такихъ сульфо-іоновъ (тіо-іоновъ) представляетъ совершенно общее явленіе, и растворимость сѣрнистыхъ соединеній въ сѣрнистыхъ щелочахъ основывается на образованіи растворимыхъ щелочныхъ солей такихъ тіо-іоновъ.

Какъ и у кислородныхъ кислотъ, высшія, т.-е. болѣе богатая сѣрой, соединенія даннаго металла имѣютъ сильный кислотный характеръ. Поэтому трехсѣрнистая сурьма въ разведенныхъ растворахъ односѣрнистыхъ щелочей растворяется лишь очень мало, но растворяется легко въ желтыхъ многосѣрнистыхъ щелочахъ. Въ первомъ случаѣ должна была бы образоваться соль тіо-сурьмянистой кислоты, но такой кислоты нѣтъ, и соответствующія ей солеобразныя соединенія, которыя отчасти образуются въ концентрированныхъ растворахъ, разлагаются водой. Напротивъ, тіосурьмяная кислота весьма постоянна въ видѣ солей, и она образуется сейчасъ же, какъ только необходимая для этого сѣра можетъ быть позанята отъ имѣющейся многосѣрнистой щелочи.

Свободная сульфосурьмяная кислота, H_2SbS_4 , неизвестна. Если къ раствору ея соли прибавить водорода-іона, то, вмѣсто кислоты, получается сѣрководородъ и пятисѣрнистая сурьма: $2H_2SbS_4 = Sb_2S_5 + 3H_2S$. Процессъ этотъ соответствуетъ образованію ангидрида съ гидратіемъ воды, только, вмѣсто воды, у тіокислоты является сѣрководородъ.

Получаемая такимъ путемъ *пятисѣрнистая сурьма* по видимому виду очень похожа на аморфную трехсѣрнистую и очень легко разлагается на трехсѣрнистую сурьму и сѣру, такъ что изъ продукта, смотря по предшествующей обработкѣ, можно извлечь сѣроуглеродомъ различныя количества сѣры. Пятисѣрнистая сурьма растворима не только въ односѣрнистыхъ, но и въ жидкихъ щелочахъ; въ послѣднемъ случаѣ на ряду съ сульфосолю получаютъ соли сурьмяной кислоты. Растворяютъ ее также углекислыя щелочи, хотя нѣсколько труднѣе. Осажденная изъ соли Шлиппе пятисѣрнистая сурьма применяется въ медицинѣ подъ названіемъ *Sulfur auratum antimonii*.

Растворы сульфосолей даютъ съ солями тяжелыхъ металловъ болѣею частью осадки, въ водѣ практически нерастворимые и окрашенные въ цвѣта желтый, красный и до чернаго. Въ этихъ соединеніяхъ, какъ и въ соли Шлиппе, три водорода сульфокислоты замѣнены металломъ.

Сурьмянистый водородъ. Родство сурьмы съ азотомъ и фосфоромъ особенно ясно проявляется въ ея способности образовывать съ водородомъ газообразное соединеніе SbH_3 того же самаго типа, какъ аммиакъ и фосфористый водородъ. Само собой разумѣется, что это соеди-

неліе не имѣеть основныхъ свойствъ; но такъ какъ эти свойства почти совершенно исчезли уже у фосфористаго водорода, то въ этомъ нѣтъ существенной разницы.

Сурьмянистый водородъ, SbH_3 , получается дѣйствіемъ кислоты на сплавы сурьмы съ металлами, разлагающими кислоты, особенно съ цинкомъ. Поэтому сурьмянистый водородъ всегда содержитъ много водорода. Если сильнымъ охлажденіемъ выдѣлать его изъ смѣси, то, превращаясь въ газъ, выдѣлившаяся масса снова отчасти разлагается, такъ что въ дѣйствительности мы знаемъ лишь смѣсь сурьмянистаго водорода и свободнаго водорода.

Если пропускать смѣсь черезъ стеклянную трубку, нагрѣтую въ одномъ мѣстѣ, то въ этомъ мѣстѣ сурьмянистый водородъ разлагается и выдѣляется металлическая сурьма въ видѣ сѣро-чернаго налета, который при нагрѣваніи сплавляется въ шарикъ, но не легко улетучивается. Этимъ она отличается отъ получаемаго при тѣхъ же условіяхъ „зеркала мышьяка“, съ которымъ можетъ быть смѣшана. Другія отличія будутъ указаны при мышьякѣ.

Сурьмянистый водородъ сгораетъ бѣлымъ пламенемъ; если въ пламени подержать фарфоровую пластинку, то на ней осаждается негорѣвшая сурьма въ видѣ черной сажи, которая по краямъ переходитъ въ мушкетную окись сурьмы. Отъ мышьяковыхъ плетекъ, получаемыхъ при тѣхъ же условіяхъ, сурьмяныя пятна легко можно отличить по ихъ сѣрому (не бурому) цвѣту.

Въ растворѣ азотнокислаго серебра сурьмянистый водородъ вызываетъ осадокъ, содержащій серебро и всю сурьму, такъ что въ растворѣ имѣется только азотная кислота съ неразложившимся азотнокислымъ серебромъ.

Сплавы сурьмы. Изъ числа различныхъ металлическихъ смѣсей, въ которыхъ примѣняется сурьма, самыми важными оказываются сплавы ея съ свинцомъ. Уже довольно незначительныя количества сурьмы сильно повышаютъ твердость свинца и въ техникѣ, гдѣ требуется химическая устойчивость свинца при большей механической прочностн, такіе сплавы примѣняются подъ названіемъ *гартблеса*. Затѣмъ типографскій металлъ состоитъ, въ сущности, изъ свинца и сурьмы; при своей легкоплавкости онъ долженъ обладать достаточной твердостью и способностью очень отчетливо выполнять формы. Въ сплавѣ съ оловомъ сурьма даетъ британскій металлъ, употребляемый для домашней и кухонной посуды.

ГЛАВА ТРИДЦАТЬ ДЕВЯТАЯ.

Мышьякъ.

Общая свѣдѣнія. Соотвѣтственно меньшему соединительному мѣсту, мышьякъ еще болѣе удаляется отъ типа metalloïдъ, нежели сурьма, и приближается къ не-металлу фосфору; вмѣстѣ съ тѣмъ у него усиливается склонность къ образованію кислотныхъ соединений. Въ самомъ дѣлѣ,

сходство мышьяка съ фосфоромъ настолько велико, что его можно было бы разсматривать при не-металлахъ вѣдѣть за фосфоромъ.

Элементарный мышьякъ является въ различныхъ формахъ, отчасти напоминающихъ фосфоръ. Самую устойчивую форму представляетъ сѣрая кристаллическая масса съ металлическимъ блескомъ. При нагреваніи мышьякъ не плавится, но раньше температуры плавленія превращается въ паръ желто-бураго цвѣта. Подъ давленіемъ его можно расплавить; тогда онъ застываетъ въ блестящую сѣро-стальнаго цвѣта массу съ кристаллическимъ изломомъ.

На основаніи плотности пара мышьяка получается нормальный вѣсъ 300; такъ какъ соединительный вѣсъ принимается равнымъ 75, то паръ мышьяка принадлежитъ формула As_4 . И въ этомъ отношеніи оказывается сходство съ фосфоромъ (стр. 343), въ противоположность металламъ, у которыхъ нормальный вѣсъ тождественъ съ соединительнымъ.

При быстромъ охлажденіи паръ мышьяка превращается въ *аморфный мышьякъ*; известно нѣсколько видовъ аморфнаго мышьяка. Наиболее интересный изъ нихъ получается при очень быстромъ и сильномъ охлажденіи; онъ желтаго цвѣта, неметаллическій и растворимый въ сѣрномъ углеродѣ, быстро окисляется на воздухѣ, съ слабымъ свѣченіемъ, издаетъ запахъ чеснока, — словомъ, очень походить на желтый фосфоръ.

Одновременно получаютъ другіе виды аморфнаго мышьяка, въ особенности бархатисто-черный и сѣрый. Все эти формы неустойчивы и быстро превращаются, именно при нагреваніи, въ устойчивый кристаллическій мышьякъ. Появленіе указанныхъ формъ представляетъ новые примѣры того положенія, что неустойчивыя формы получаютъ прежде устойчивыя.

Обычное мнѣніе, что изъ паръ образуется только кристаллическая форма, зависитъ отъ того, что первоначально получающійся фосфороподобный мышьякъ почти мгновенно превращается въ болѣе устойчивую форму. Только при быстромъ охлажденіи до низкой температуры скорость этого превращенія въ значительной степени падаетъ и возможно наблюдать получающуюся сперва неустойчивую форму.

Мышьяковистый ангидридъ. Отъ нагреванія при доступѣ воздуха мышьякъ сгораетъ блестящимъ бѣлымъ пламенемъ въ кислородное соединеніе, которому, по составу и плотности пара, нужно приписать формулу As_2O_3 . Дѣло въ томъ, что оно содержитъ на 75 частей мышьяка 24 части кислорода и его плотности даетъ нормальный вѣсъ 396. Поэтому слѣдовало бы, строго говоря, называть это соединеніе шестисилисью мышьяка, однако, обыкновенно пишутъ формулу As_2O_3 и называютъ его тріоксидомъ или мышьяковистымъ ангидридомъ. Въ житейской практикѣ это соединеніе неправильно называютъ бѣлымъ мышьякомъ или просто „мышьякомъ“.

Мышьяковистый ангидридъ имѣетъ различныя формы. Приготовленный въ большомъ количествѣ онъ сначала является въ видѣ прозрачнаго стекла, окрашеннаго обыкновенно отъ примѣсей въ желтоватый цвѣтъ. Это—*аморфная* форма. При продолжительномъ сохраненіи стекло становится молочно-бѣлымъ и фарфоровиднымъ и притомъ это измѣненіе

распространяется снаружи внутрь, такъ какъ оно ускоряется отъ влажности воздуха. Поэтому иногда при разбиваніи большого куска, который со всѣхъ сторонъ кажется фарфоровиднымъ, внутри находятъ неизмѣненное ядро стекловиднаго вещества. Фарфоровидная масса есть *кристаллическій* мышьяковистый ангидридъ. Такъ какъ эта форма самопроизвольно образуется изъ аморфной, то она является болѣе устойчивой изъ двухъ и по общему закону (стр. 254) менѣе растворимой во всѣхъ растворителяхъ, чѣмъ аморфная форма. Поэтому, если вода находится въ соприкосновеніи съ обими формами, то растворъ, насыщенный относительно аморфной, будетъ перенасыщеннымъ по отношенію къ кристаллической. Пслдняя, слдовательно, будетъ выдѣляться изъ раствора, который, благодаря этому, становится перенасыщеннымъ относительно аморфной формы; новое количество ея растворяется, выдѣляется въ видѣ кристалловъ и такъ повторяется, пока все аморфное вещество не перейдетъ въ кристаллическое. Этимъ объясняется ускоряющее вліяніе влажности при этомъ превращеніи (стр. 681).

Водке крупныя кристаллы тріокиси мышьяка получаютъ раствореніемъ вещества въ теплой соляной кислотѣ. По охлажденіи As_2O_3 очень медленно выдѣляется и образуетъ правильныя октаэдры съ блескомъ алмаза. Можно также получить хорошія кристаллы при возгонкѣ. Мышьяковистый ангидридъ превращается въ пары, такъ же не пламясь, подобно металлическому мышьяку.

* Кроме правильной, существуетъ еще одна ромбическая форма мышьяковистаго ангидрида. Она встречается (рѣдко) въ природѣ (кладетитъ). Въ какомъ отношеніи устойчивости находится обѣ кристаллическія формы, это еще не опредѣлено.

Технически мышьяковистый ангидридъ добывается обжиганіемъ мышьяковыхъ рудъ. Газы, получающіеся при обжиганіи, проводятся черезъ камеры и каналы, выложенныя изъ кирпича, и въ нихъ осаждаются мышьяковистый ангидридъ въ видѣ благаго порошка. Для очищенія его подвергаютъ новой возгонкѣ въ желѣзныхъ котлахъ, съ насаженными на нихъ цилиндрическими кольцами, причемъ мышьяковистый ангидридъ получается въ стекловидной формѣ.

Мышьяковистый ангидридъ лишь мало растворимъ въ водѣ. Если порошокъ веннать въ воду, то онъ не смачивается и, въ силу поверхностнаго натяженія, плаываетъ на водѣ, хотя его плотность 3,7.

Мышьяковистый ангидридъ легко теряетъ свой кислородъ. Чтобы показать это, вытягиваютъ стеклянную пробирку въ остріе и заглавливаютъ его; если въ это остріе помѣстить крупинку ангидрида, а сверху кусочекъ прокаленного угля и если теперь погружать пробирку, такъ чтобы сверху накалился уголь, а затѣмъ перемѣнять мышьяковистый ангидридъ, то сейчасъ же, приходя въ соприкосновеніе съ углемъ, онъ отдастъ кислородъ и выдѣлившійся свободный мышьякъ осаждается въ болѣе холодныхъ частяхъ пробирки въ видѣ чернаго налета. Это „зеркало мышьяка“ очень легко узнать по его слабо металлическому блеску и бурому цвѣту, которымъ онъ просвѣчивается въ болѣе толстыхъ слояхъ. Этимъ простымъ опытомъ съ несомнѣнностью можно открыть весьма малое количество мышьяка.

Въ слабомъ растворѣ „мышьякъ“ служитъ медикаментомъ. Замѣчательно также, что человѣческій и животный организмъ постепенно могутъ привыкать къ большимъ дозамъ мышьяка. Такимъ путемъ лошади получаютъ здоровый и бодрый видъ, а также лица, поѣдающія мышьякъ, утверждаютъ, что подѣ влияніемъ этого вещества могутъ больше работать. Но организмъ, привыкшій къ мышьяку, очень быстро приходитъ въ упадокъ, если прекратить приемы мышьяка, и только правильными, соответственно повышающимися дозами яда онъ можетъ быть приведенъ въ работоспособное состояніе.

Мышьяковистая кислота. Водный растворъ мышьяковистаго ангидрида имѣетъ слабо кислую реакцію и содержитъ кислоту, которая образуется изъ мышьяковистаго ангидрида черезъ поглощеніе элементовъ воды. При этомъ, по всей вѣроятности, происходитъ расщепленіе, такъ что кислота содержитъ только два соединительныхъ вѣса мышьяка. Какой изъ различныхъ гидратовъ $H_4As_2O_6$, $H_4As_2O_5$, $H_2As_2O_4$ преобладаетъ въ растворѣ (потому что мы должны допустить, что въ дѣйствительности присутствуютъ все, хотя въ весьма различныхъ количествахъ), это неизвѣстно; благодаря весьма слабо выраженнымъ кислотнымъ свойствамъ, формула $H_2As_2O_4$ будетъ наиболѣе правильнымъ выраженіемъ отношеній.

Электролитическая диссоціація мышьяковистой кислоты крайне незначительна; ея растворимыя соли поэтому замѣтно гидролизуются и въ особенности соли щелочныхъ металловъ показываютъ основную реакцію. Соли прочихъ металловъ соответствуютъ ортокислотѣ $H_0As_2O_6$ и въ водѣ большей частью очень мало растворимы. Въ особенности это относится къ соли окиси желѣза, такъ что свѣжеосажденный гидратъ окиси желѣза, благодаря связыванію мышьяковистой кислоты, можетъ приниматься, какъ дѣйствительное противоядіе при отравленіи этимъ веществомъ. Мѣдная соль—зеленаго цвѣта и употребляется, какъ краска (зелен. Швеле). Съ уксуснокислой мѣдью мышьяковистокислая мѣдь образуетъ двойную соль блестящаго зеленаго цвѣта и употребляется, какъ швейнфуртская зелень. Оба вещества опасны, благодаря содержанію мышьяка, и употребленіе ихъ должно быть безусловно исключено для обыкновенныхъ предметовъ, въ особенности для обоевъ.

Треххлористый мышьякъ. Мышьякъ безъ вѣшняго нагрѣванія горитъ въ токъ хлора, образуя безцвѣтную тяжелую жидкость (плотность 2,2), которая кипитъ при 134° ; плотность ея пара даетъ нормальный вѣсъ 182. Это число является самымъ существеннымъ основаніемъ, почему придаютъ мышьяку соединительный вѣсъ 75 и хлористому соединенію—формулу $AsCl_3$, потому что 75 составляетъ наименьшее вѣсовое количество, которое можетъ находиться въ одномъ молѣ какого-нибудь летучаго соединенія мышьяка.

Треххлористый мышьякъ можетъ также получаться, если мышьяковистый ангидридъ облить серной кислотой и прибавить въ кускахъ каменной соли. Серная кислота съ хлористымъ натромъ даетъ хлористый водородъ, который дѣйствуетъ по формулѣ: $As_2O_3 + 12HCl = 4AsCl_3 + 6H_2O$. Но такъ какъ, съ другой стороны, $AsCl_3$ отчасти превращается отъ воды въ мышьяковистый ангидридъ и соляную кислоту,

то опытъ удастся только въ присутствіи избытка концентрированной сѣрной кислоты, которая связываетъ получающуюся воду.

Между водою, хлористымъ мышьякомъ, хлористымъ водородомъ и мышьяковистымъ ангидридомъ существуетъ химическое равновѣсіе, которое зависитъ отъ концентраціи четырехъ веществъ. Увеличеніе воды способствуетъ разложенію треххлористаго мышьяка, увеличеніе же хлористаго водорода — обратному образованію его. На основаніи того, что растворимость мышьяковистаго ангидрида въ концентрированной кислотѣ оказывается большою, чѣмъ въ чистой водѣ, выходитъ, что и обыкновенная водная соляная кислота отчасти переводитъ ангидридъ въ хлористый мышьякъ: избытокъ растворенъ въ видѣ хлористаго.

Загѣмъ присутствіе хлористаго мышьяка въ солянокисломъ растворѣ сказывается въ томъ, что при перегонкѣ получается дистиллятъ, содержащій въ себѣ мышьякъ. Такъ какъ мышьяковистый ангидридъ, соотвѣтственно мышьяковистая кислота, при этихъ условіяхъ не улетучиваются, то мышьякъ можетъ попадать въ дистиллятъ только въ видѣ летучаго треххлористаго мышьяка. Эти отношенія важны для аналитической обработки веществъ, содержащихъ мышьякъ. Нельзя выпаривать растворы, содержащіе мышьяковистую и соляную кислоту, безъ опасности потерять часть мышьяка.

* Во избѣжаніе этого, прежде чѣмъ выпаривать жидкость нужно сдѣлать ее щелочной или какимъ-нибудь окислителемъ перевести мышьяковистую кислоту въ мышьяковую. Такой растворъ можно выпаривать безъ потери даже въ сильно кисломъ растворѣ соляной кислоты, потому что мышьякъ не даетъ соотвѣтствующаго мышьяковой кислотѣ пятихлористаго мышьяка и никакого другаго летучаго хлористаго соединения этой степени окисленія.

* Отсюда вытекаетъ способъ очищенія сѣрной кислоты отъ содержащагося въ ней мышьяка: мышьякъ восстанавливаютъ въ мышьяковистую кислоту (если онъ былъ не въ этой формѣ) и черезъ нагрѣтую кислоту пропускаютъ хлористый водородъ; тогда мышьякъ улетучивается въ видѣ треххлористаго.

* Наоборотъ, соляную кислоту можно освободить отъ мышьяка, окисляя его въ мышьяковую кислоту. Мышьякъ получается въ остаткѣ.

Съ бромомъ и іодомъ мышьякъ образуетъ соединенія $AsBr_3$ и AsI_3 , съ болѣе высокими точками кипѣнія и плавленія, нежели у треххлористаго мышьяка. Оба соединенія тверды при обыкновенной температурѣ; $AsBr_3$ плавится при 25° и кипитъ при 220° ; у іодистаго мышьяка точки плавленія и кипѣнія точно не опредѣлены, однако, онъ лежитъ выше, чѣмъ у бромистаго.

Эти соединенія получаются при смѣшиваніи свободныхъ элементовъ, лучше всего подъ сѣроуглеродомъ, который потомъ удаляютъ; бромистый мышьякъ, $AsBr_3$, бѣлаго цвѣта, іодистый — краснаго. Подобно треххлористому, оба разлагаются водою; при этомъ неизвѣстно, какъ велико относительное количество, растворяющееся безъ разложенія.

Трехсѣрный мышьякъ. Трехсѣрный мышьякъ, As_2S_3 , соотвѣтствующій As_2O_3 , встрѣчается въ природѣ; онъ образуетъ желтые

кристаллы съ легкимъ металлическимъ блескомъ, при растираніи дающіе блестящій яркій порошокъ, который прежде употреблялся, какъ желтая краска. Отсюда происходитъ минералогическое названіе сѣрнистаго мыльяка *ауритиментъ*. Трехсѣрнистый мыльякъ получается дѣйствіемъ сѣрводорода на кислый растворъ мышьяковистой кислоты въ видѣ порошка цвѣта сѣри, практически нерастворимаго въ водѣ; важно знать въ точности свойства этого соединенія, потому что обыкновенно такимъ путемъ выдѣляется мыльякъ при анализѣ.

При дѣйствіи сѣрводорода на слабый водный растворъ мышьяковистой кислоты запахъ газа исчезаетъ, однако, осадка не получается, только растворъ окрашивается въ желтый цвѣтъ. Если въ жидкость пропустить пучокъ сконцентрированныхъ лучей, то пучъ лучей освѣщается, вследствие дисперсіи свѣта. Это явленіе (и поляризованное состояніе рассеяннаго свѣта) показываетъ, что трехсѣрнистый мыльякъ собственно не растворенъ, а только взвѣшенъ въ чрезвычайно тонко раздробленномъ состояніи. Впрочемъ, частички такъ мелки, что незамѣтны подъ микроскопомъ, а также не задерживаются фильтровальной бумагой. Величина ихъ одного порядка съ длиной свѣтовыхъ волнъ.

Если теперь прибавить немного соляной кислоты, то жидкость мутится и черезъ нѣсколько мгновеній выдѣляется трехсѣрнистый мыльякъ въ видѣ желтыхъ хлопьевъ. Точно такъ же дѣйствуютъ другія ищесства, кислоты и нейтральныя соли, и притомъ довольно независимо отъ своей химической природы. Если хлопья перенести на фильтръ по возможности скоро послѣ ихъ осажденія и отмывать кислоту чистой водой, то они отчасти снова переходятъ въ жидкость, одинаковую съ вышеописанной; другая часть остается нерастворимой. Если хлопья оставить на нѣкоторое время въ жидкости, въ которой они образовались, то они становятся совершенно нерастворимыми. Здѣсь мы опять упадемъ свойства *коллоидальныхъ* растворовъ (стр. 406). Образование такихъ коллоидальныхъ растворовъ легче всего происходитъ въ чистой водѣ. Прибавленіе постороннихъ веществъ, въ особенности солеобразныхъ (сюда относятся также свободныя кислоты и основанія), осаждаютъ коллоидальныя вещества въ видѣ аморфныхъ хлопьевъ. Поэтому коллоидальный растворъ трехсѣрнистаго мыльяка можно получить только изъ чистаго раствора мышьяковистой кислоты съ сѣрводородомъ. Если растворъ содержитъ вмѣстѣ съ мышьяковистой кислотой, напริมѣръ, соляную кислоту, то при обработкѣ сѣрводородомъ сѣрнистый мыльякъ сразу выдѣляется въ видѣ хлопьевъ.

Если же сохранять болѣе продолжительное время желтый коллоидальный растворъ, то онъ все болѣе мутится и мало-по-малу выдѣляетъ въ осадкѣ большее или меньшее количество трехсѣрнистаго мыльяка. Это также общее свойство коллоидальныхъ растворовъ: растворенное вещество самопроизвольно переходитъ со временемъ въ нерастворимую форму.

Характерное отличіе коллоидальныхъ растворовъ отъ истинныхъ растворовъ, имѣнно отсутствіе пониженія точки кипѣнія и пониженія точки замерзанія (стр. 406), имѣетъ мѣсто и у сѣрнистаго мыльяка.

Трехсѣрнистый мыльякъ, если онъ находится въ коллоидальномъ состояніи, практически нерастворимъ въ водѣ и кислотахъ; въ особен-

ности на него не дѣйствуетъ и довольно концентрированная соляная кислота; это составляетъ его существенное отличие отъ сѣрнистой сурьмы. Азотной кислотой онъ легко окисляется въ мышьяковую и сѣрную кислоты.

Трехсѣрнистый мышьякъ легко растворимъ въ различныхъ основныхъ жидкостяхъ, въ бѣлыхъ и углекислыхъ щелочахъ, аммиакѣ и углекисломъ аммоніи, а также въ растворимыхъ сульфидахъ и сульфидгидратахъ. Смотря по тому, какіе растворители употребляются, въ растворахъ содержатся различные соли; ихъ можно размытривать, какъ соли мышьяковистой кислоты, въ которыхъ всѣ или нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ кислорода замѣнены сѣрой. Следовательно, мы имѣемъ дѣло съ солями (томъ мышьяковистой кислоты и промежуточными членами между этими солями и солями мышьяковистой кислоты. Въ послѣднемъ случаѣ оказываются смѣси; пока онѣ мало изучены. Отъ прибавленія кислоты изъ всѣхъ указанныхъ растворовъ снова выпадаетъ трехсѣрнистый мышьякъ.

Благодаря растворимости въ углекисломъ аммоніи, трехсѣрнистый мышьякъ можетъ быть легко отдѣленъ отъ другихъ сѣрнистыхъ соединений, которыя осаждаются въ кислотомъ растворѣ сѣроводородомъ.

Мышьяковистый водородъ. Если къ смѣси цинка и соляной кислоты, выделяющей водородъ, прибавить какого-нибудь раствора мышьяка (напримѣръ, мышьяковистой кислоты), то къ водороду примѣшивается газообразное соединеніе, существенно измѣняющее свойства водорода. Водородъ съ примѣсью мышьяка имѣетъ сильный запахъ чеснока, очень ядовитъ и горитъ особеннымъ пламенемъ, которое сильно отличается отъ блѣдно-синяго пламени чистаго водорода своимъ бѣлымъ блескомъ.

Причина этого измѣненія лежитъ въ образованіи *мышьяковистаго водорода*, AsH_3 ; можно получить его почти въ чистомъ видѣ, если сплавить мышьякъ и цинкъ въ одно соединеніе Zn_3As_2 и разлагать его соляной кислотой: $Zn_3As_2 + 6HCl = 2AsH_3 + 3ZnCl_2$. Въ чистомъ состояніи мышьяковистый водородъ представляетъ собой безцвѣтный газъ, который при -40° переходитъ въ жидкость.

Можно узнать присутствіе AsH_3 въ большомъ количествѣ водорода не только по вышеуказаннымъ особенностямъ. Если пропускать высушенный газъ съ примѣсью мышьяка черезъ стеклянную трубку, суженную въ одномъ мѣстѣ, нагрѣвая трубку передъ самымъ суженіемъ до слабо-краснаго каменія, то мышьяковистый водородъ разлагается на водородъ, который выделяется, и металлическій мышьякъ, отлагающійся въ суженной части трубки въ видѣ „мышьяковаго зеркала“ (стр. 666). Приборъ представленъ на рис. 120.

Этотъ приборъ служитъ для открытія мышьяка, потому что такимъ путемъ можно перевести въ мышьяковистый водородъ, соответственно въ мышьякъ, всѣ растворимыя въ кислыхъ жидкостяхъ соединенія мышьяка, а также открыть крайне незначительныя количества его съ помощью мышьяковаго зеркала.

Пламя водорода, въ которомъ есть мышьякъ, бѣлаго цвѣта и осаждаеть на холодныхъ предметахъ темно-бурое зеркало металлическаго мышьяка. Въ растворѣ серебра получаетъ черный осадокъ.

Всѣ эти реакціи весьма сходны съ реакціями сурьмянистаго водорода (стр. 666), а потому важно различать тѣ и другія. Проще всего это достигается съ помощью раствора хлорноватистохлорнаго натра, въ которомъ мышьяковое зеркало растворяется очень легко, тогда какъ зеркало сурьмы остается очень долго безъ измѣненія; затѣмъ мышьяковое зеркало легко летуче, а сурьмяное улетучивается очень трудно; сѣроводородъ или паръ сѣрнистаго аммонія превращаетъ первое въ ярко-желтый сѣрнистый мышьякъ, не растворимый въ соляной кислотѣ, а послѣднее—въ оранжевую сѣрнистую сурьму, растворимую въ соляной кислотѣ. Осадки отъ мышьяковистаго водорода въ растворѣ серебряной соли представляютъ металлическое серебро, а мышьякъ переходитъ въ растворъ въ формѣ мышьяковистой кислоты. Сурьмянистый же водо-

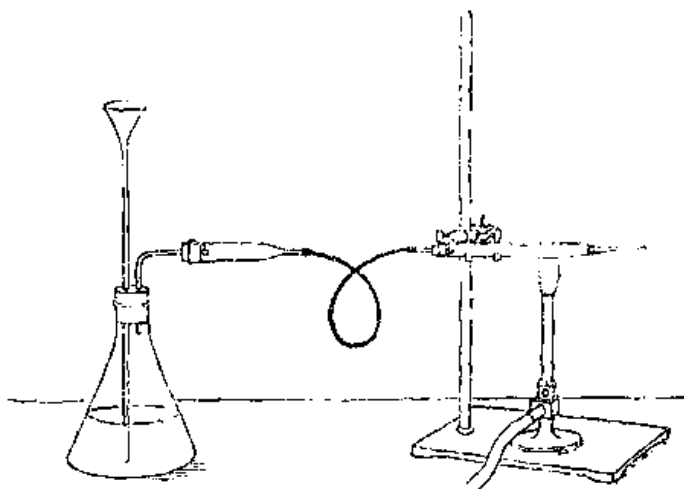


Рис. 121.

родъ даетъ сурьмянистое серебро, а въ растворѣ сурьмы не оказывается. Последняя реакція даетъ возможность анализировать смѣсь обоихъ газовъ.

Соединенія пятизначнаго мышьяка. Рассмотрѣнная до сихъ поръ соединенія всѣ можно свести къ трехзначному типу; на ряду съ ними мышьякъ образуетъ еще два ряда соединеній, изъ которыхъ одинъ соответствуетъ пятизначному типу, между тѣмъ какъ имѣется нѣсколько соединеній, указывающихъ на двузначный типъ. Последнія сравнительно рѣдки и неважны.

Мышьяковистый ангидридъ, окисляясь, напримѣръ, азотной кислотой, даетъ растворъ, изъ котораго при сильномъ выпариваніи кристаллизуется *мышьяковая кислота* H_3AsO_4 .

Мышьяковая кислота по своему общему отношенію походить на ортофосфорную; подобно этой кислотѣ, она трехосновна, и ея растворимыя нормальныя соли при раствореніи въ водѣ отчасти гидролизуются, а потому имѣютъ щелочную реакцію. Всѣ мышьяковыя соли изоморфны съ соответствующими солями фосфорной кислоты; въ самомъ дѣлѣ, соли мышьяковой кислоты и соли фосфорной кислоты были тѣми самыми веще-

ствами, у которыхъ впервые наблюдали одинаковую форму при соответствующемъ составѣ.

Весьма значительное сходство оказывается въ отношеніяхъ растворимости солей обѣихъ кислотъ.

Впрочемъ, имѣются слѣдующія отличія въ отношеніяхъ обѣихъ веществъ. Прежде всего, не удается приготовить исполныя ангидриды мышьяковой кислоты, соответствующіе пиро- и метафосфорной кислотѣ.

Напротивъ, известны только ортомышьяковая кислота и ея соли и мышьяковый ангидридъ.

Затѣмъ мышьяковая кислота, уже при слабомъ накачиваніи теряя воду, переходитъ въ ангидридъ As_2O_5 , тогда какъ фосфорную кислоту (стр. 354) можно обезводить только до метафосфорной кислоты.

Мышьяковый ангидридъ получается при слабомъ накачиваніи мышьяковой кислоты въ видѣ бѣлаго порошка, который при болѣе сильномъ нагреваніи теряетъ кислородъ и переходитъ въ мышьяковистый ангидридъ. При смачиваніи водой ангидридъ As_2O_5 сначала даетъ клейстерообразную массу, которая медленно превращается въ прозрачный растворъ.

Мышьяковая кислота приуѣняется въ техникѣ, какъ слабый окислитель, для полученія нѣкоторыхъ красокъ.

Соли мышьяковой кислоты имѣютъ малое значеніе. Между тѣмъ какъ соли щелочныхъ металловъ легко растворимы въ водѣ, другіе металлы образуютъ большей частью весьма трудно растворимыя соли. Заслуживаетъ упоминанія мышьяковокислая амміакъ - магнезія $Mg(NH_4)AsO_4$, получающаяся при тѣхъ же условіяхъ, какъ и соответствующій фосфатъ (стр. 514); она также служитъ для опредѣленія мышьяковой кислоты, а вмѣстѣ съ тѣмъ и мышьяка. Возстановляющія дѣйствія (фильтровальная бумага, продукты неполнаго горѣнія газа) при высокой температурѣ легко производятъ возстановленіе и улетучиваніе мышьяка, что нужно имѣть въ виду при анализѣ.

По степени электролитической диссоціаціи мышьяковая кислота очень близко стоитъ къ фосфорной. При сильномъ разжиженіи водный растворъ все еще сохраняетъ, главнымъ образомъ, іоны H^+ и $H_2AsO_4^1$, а дальнѣйшія стадіи расщепленія появляются лишь въполнѣ второстепеннымъ образомъ. При одинаковой концентраціи мышьяковая кислота диссоциируетъ меньше, чѣмъ фосфорная кислота, однако, разница не велика.

Соответствующій мышьяковой кислотѣ пятихлористый мышьякъ неизвѣстенъ. Это до нѣкоторой степени странно, потому что ближайшіе родственники мышьяка съ высшимъ и низшимъ соединительнымъ вѣсомъ, сурьма и фосфоръ, образуютъ пятихлористыя производныя. Правда, такое соединеніе не найдено также у слѣдующаго за сурьмой висмута.

Пятисѣрнистый мышьякъ. Растворъ сульфмышьяковистаго натра Na_3AsS_3 при нагреваніи съ сѣрой поглощаетъ еще одинъ соединительный вѣсъ сѣ и образуетъ новую соль: $Na_3AsS_3 + S = Na_3AsS_4$. Здѣсь мы опять имѣемъ натровую соль тѣокислоты H_3AsS_4 ; такъ

какъ формула аналогична мышьяковой кислотѣ, то эту кислоту называютъ тиомышьяковой или сульфомышьяковой кислотой.

Отъ прибавленія какой-нибудь кислоты получается не тиомышьяковая кислота, но образуется желтый осадокъ, по виду почти одинаковый съ трехсѣрнистымъ мышьякомъ, но по составу As_2S_5 представляющій собой пятисѣрнистый мышьякъ. Процессъ опять состоитъ въ томъ, что сперва образуется тиомышьяковая кислота, но, какъ непрочное соединеніе, она распадается на пятисѣрнистый мышьякъ и сѣроводородъ.

Пятисѣрнистый мышьякъ—также довольно неустойчивое соединеніе, легко разлагающееся на трехсѣрнистый мышьякъ и сѣру.

Соединенія двузначнаго типа. Мышьякъ соединяется съ сѣрой и даетъ вещества As_2S_2 и AsJ_2 , относящіяся къ самому низшему типу.

Сѣрнистое соединеніе As_2S_2 встрѣчается въ природѣ въ видѣ темно-красныхъ кристалловъ и можетъ быть получено сплавленіемъ изъ элементовъ. Въ минералогіи его называютъ *реалларомъ*. Это соединеніе легко плавится, горитъ на воздухѣ, съ образованіемъ мышьяковистаго ангидрида и сѣрнистаго газа, и въ растворителяхъ трехсѣрнистаго мышьяка растворяется съ выдѣленіемъ мышиака.

Двуйодистый мышьякъ, AsJ_2 , также получается нагреваніемъ составныхъ частей въ запаянной трубкѣ въ видѣ темно-красной массы, которая изъ раствора въ сѣроуглеродѣ даетъ длинные игольчатые кристаллы. AsJ_2 реагируетъ подобно As_2S_2 , т. е. выдѣляетъ мышьякъ и образуетъ соответствующія трехзначныя соединенія.

ГЛАВА Сороковая.

Ванадій, ніобій, танталъ, галлій и индіій.

Ванадій. Три элемента, ванадій, ніобій и танталъ, относятся къ группѣ азота, потому что они образуютъ, преимущественно, соединенія пятизначнаго типа и ихъ высшія кислородныя соединенія имѣютъ кислотный характеръ. Въ свободномъ состояніи они обладаютъ свойствами металловъ; галлоидныя соединенія ихъ отличаются летучестью. Всѣ три встрѣчаются на земной поверхности лишь очень бѣдно, хотя первый изъ нихъ, именно ванадій, въ малыхъ количествахъ довольно распространенъ.

Изъ смѣсей, въ которыхъ находится ванадій, его добываютъ сплавленіемъ съ содой и селитрой. При этомъ ванадій переходитъ въ растворимый ванадіевокислый натръ и затѣмъ выщелачивается водой. Удаливши по возможности примѣси, въ жидкость прибавляютъ куски твердаго нашатыря; тогда образуется ванадіевокислый аммоній, практически нерастворимый въ концентрированномъ растворѣ хлористаго аммонія и выдѣляющійся въ видѣ кристаллическаго порошка. Прокаливаніемъ амміачной соли на воздухѣ получаютъ ангидридъ ванадіевой кислоты V_2O_5 , порошокъ желтаго и до краснаго цвѣта, растворяющійся

въ водѣ съ красной окраской. Между тѣмъ растворъ оказывается, въ сущности, коллоидальнымъ, такъ какъ осаждается нейтральными солями.

Отъ ангидрида V_2O_5 берутъ начало различныя кислоты, изъ которыхъ наиболѣе изучена въ видѣ солей метаванадіева кислота HVO_3 . Указанная аммоніиная соль есть $(NH_4)VO_3$. Вместе съ тѣмъ бывають соли орто- и пирохлоры. Кроме названныхъ, очень легко получаются еще „конденсированныя“ кислоты, содержащія нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ ванадія. Такъ, особенно извѣстны соли тетраванадіевой $H_2V_4O_{11}$ и гексаванадіевой кислоты $H_2V_6O_{18}$. Онѣ образуются изъ простыхъ ванадіевыхъ солей отъ прибавленія той же кислоты и окрашены въ оранжевый и до темно-красныхъ цвѣтовъ, тогда какъ простыя соли бѣлаго, иногда желтаго цвѣта. Относительно условій образованія и взаимнаго превращенія этихъ различныхъ формъ мы знаемъ очень мало.

Ангидридъ V_2O_5 способенъ давать солеобразныя соединенія съ сильными кислотами, причѣмъ отщепляется, вмѣсто кислотнаго водорода, гидроксилъ. Особенно извѣстны такія соединенія, при томъ въ твердомъ видѣ, съ сѣрной кислотой.

При восстановленіи ангидрида водородомъ или углемъ при высокой температурѣ получается сѣро-черный, металлически блестящій порошокъ, V_3O_3 , т.-е. тріокись ванадія, которую раньше считали за металлическій ванадій, такъ какъ, помимо металлическаго блеска, она обнаруживаетъ еще и хорошую электропроводность. Растворяясь въ кислотахъ, тріокись ванадія даетъ соли темно-зеленаго цвѣта; онѣ же получаются при восстановленіи цинкомъ кислыхъ растворовъ ангидрида ванадіевой кислоты.

Кромѣ этихъ двухъ окисловъ, были приготовлены еще соединенія V_2O , V_2O_2 , V_2O_4 и въ которыхъ присутствіи. Всѣ они имѣютъ металлическій видъ. Двоокись ванадія V_2O_2 растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, давая синія жидкости, выделяющія водородъ и обладающія сильными восстановительными свойствами.

Столь же разнообразны, какъ кислородныя соединенія, оказываются и производныя галогеновъ, особенно хлора. Страннымъ образомъ мы не находимъ пятихлористаго ванадія, какъ можно было бы ожидать по ангидриду V_2O_5 , но высшимъ хлористымъ соединеніемъ является VCl_4 . Напротивъ, имѣется хлорокись пятизначнаго типа $VOCl_3$, треххлористый ванадилъ (VO = ванадилъ); это соединеніе получается при нагреваніи смѣси ангидрида V_2O_5 съ углемъ сначала въ токѣ водорода, а затѣмъ въ токѣ хлора. Это—жидкость сѣтло-желтаго цвѣта, кипящая при 127° ; она энергично реагируетъ съ водой и дымитъ на воздухѣ; при восстановленіи водородомъ изъ нея получается $VOCl_2$ и $VOCl$; оба соединенія—кристаллическія вещества, первое зеленаго цвѣта, второе—бураго.

Если смѣсь паровъ треххлористаго ванадила и хлора пропускать черезъ раскаленный уголь, то получается четыреххлористый ванадій VCl_4 , бурый жидкость (кипитъ при 154°); съ сильнымъ разогрѣваніемъ она разлагается на хлоръ и треххлористый ванадій, который образуетъ блестящія красно-фіолетовыя кристаллы, по виду похожіе на хлорный хромъ; эти кристаллы притягиваютъ лоду и расплываются на воздухѣ въ бу-

рую жидкость. При нагревании пара VO_2 с водородом четыреххлористый ванадий переходит в двуххлористый ванадий, VO_2 , — блестящие, как слюда, кристаллы светло-зеленого цвета, трудно летучие и расплывающиеся на воздух в фиолетово-синюю жидкость.

Наконец, при сильном накаливании двуххлористого ванадия в ток водорода получается металлический ванадий в виде несплавленной сферой массы, принимающей металлический блеск при растирании и нерастворимой в разведенной кислоте. Ванадий легко горит в ток азота, образуя азотистый ванадий VN , сизо-бурий металлический порошок, который при сплавлении с жидким кали переходит в соль ванадиевой кислоты, а азот выделяется в форме аммиака.

В аммиальном растворе ванадиевокислого аммония сфрородород дает сначала осадок, при дальнейшем пропускании газа растворяющийся в красивую фиолетово-красную жидкость, из которой кристаллизуется твердый титанадиевокислый аммоний, по виду похожий на хамелеонъ. Соль имеет состав $(NH_4)_2 V_2 O_7$, т.е. относится к орто-ряду. При действии кислоты образуется сфрородород и бурый осадок, который, повидимому, не представляет чистого пятихлористого соединения. Последнее получается в виде черного порошка из треххлористого сплавлением с сферой. Треххлористый в свою очередь добывается нагреванием ванадиевого ангидрида в ток сфрородорода или, лучше, паров сфр氧化碳; он имеет сизо-черный цвет и растворяется в сфринистых щелочах, именно таких, которые содержат избыток сфры, и образует красно-фиолетовую титанадиевокислую соль.

Ванадиевая кислота обладает свойством каталитически ускорять некоторые окислительные процессы (окисление анилина хлорноватокислым натром в черный анилин), а потому применяется для этих целей в технике. Достаточно незначительного количества кислоты, чтобы вызвать ускорение. Соединительный индекс $V=51,2$.

Ниобий и тантал — крайне редкие элементы; соединительные номера их 94 и 183. Свободный ниобий получается восстановлением хлористого ниобия водородом при накаливании в виде сфрого металла, устойчивого к слабым кислотам, но горящего в струе хлора. Ниобий дает с кислородом ангидрид, $Nb_2 O_5$, очень слабой кислоты, растворимая соли которой (соли щелочных металлов) разлагаются уже углекислотой с выделением гидрата. Накаливанием ангидрида в ток водорода получается двуокись металлического вида, которую прежде считали за металл.

Ниобий дает с хлором пятихлористый ниобий, получающийся при накаливании ангидрида $Nb_2 O_5$ с углем в струе хлора. Он представляет желтые кристаллы с точкой плавления 194° и точкой кипения 240° . Если при приготовлении не исключена вода, то получают, главным образом, хлорокись ниобия $NbOCl_2$, белую массу, не плавящуюся, но при 400° возгоняющуюся. Кроме того, известен треххлористый ниобий, который осаждается при сильном накаливании из паров пятихлористого ниобия.

С фтором ниобий образует комплексные соединения довольно разнообразного состава, которые еще не распределены в простые типы.

Соединения тантала весьма сходны съ соединениями ниобія; особенно характерна калийная соль тантало-фтористоводородной кислоты H_2TaF_7 , легко образующейся при раствореніи ангидрида Ta_2O_5 въ плавикової кислотѣ.

Галлій и индій. Ближайшихъ родственниковъ этихъ двухъ рѣдкихъ элементовъ нужно искать среди металловъ земель. Однако, съ другой стороны, въ некоторыхъ отношеніяхъ они приближаются къ тяжелымъ металламъ, поэтому казалось бы правильнѣе разсматривать ихъ въ этомъ мѣстѣ.

Галлій, элементъ, встрѣчающійся въ весьма малыхъ количествахъ въ цинковыхъ обманкахъ, былъ открытъ съ помощью спектральнаго анализа въ 1875 году Лекокъ-де-Буабордаломъ. Это—единственный мѣстѣ съ ртутью металлъ, который можетъ быть жидкимъ при обыкновенной температурѣ. Хотя его точка плавленія лежитъ при 30° , однако, онъ легко можетъ переохлаждаться и остается жидкимъ при комнатной температурѣ, если только не соприкасается съ твердымъ металломъ. Плотность галлія 6; въ твердомъ видѣ онъ довольно твердъ и хрупокъ. На воздухѣ и въ водѣ окисляется съ поверхности, въ разведенныхъ кислотахъ, а также въ щелочахъ онъ легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода.

Соединительный вѣсъ галлія—69,9.

Галлій даетъ два ряда соединений, въ которыхъ онъ является двух- и трехзначнымъ. Первый рядъ мало изслѣдованъ, и соответствующія соединенія переходятъ отъ дѣйствію воды съ выдѣленіемъ водорода въ соединенія второго ряда.

Соединенія трехзначнаго ряда содержатъ въ себѣ трехзначный іонъ Ga^{+++} . Онъ безцвѣтенъ, мало устойчивъ и по своимъ свойствамъ приближается къ алюминію-іону, только его соли еще легче подвергаются гидролизу. Гидратъ окиси галлія, который можно осадить осторожнымъ прибавленіемъ какого-нибудь основанія къ солямъ галлія, представляетъ собой студенистый бѣлый осадокъ, растворяющійся какъ въ кислотахъ, такъ и щелочахъ. Въ амміакѣ онъ также замѣтно растворяется, значить, гидратъ окиси галлія имѣетъ еще болѣе сильныя кислотныя свойства, чѣмъ алюминій, т.-е. можетъ давать аніоны $GaO_3H_2^+$, GaO_3H^+ , GaO_3^{++} .

Металлическій галлій соединяется съ свободнымъ хлоромъ и при избыткѣ металла получается хлористый галлій $GaCl_2$, бѣлая масса съ точкой плавленія 164° , кипящая при 535° . Разъ сплавленная масса очень долго остается жидкой и при комнатной температурѣ, потому что, послѣдствіе рѣдкости элемента, въ ней не бываетъ соответствующаго твердаго зародыша. Съ водою $GaCl_2$ даетъ основную соль и водородъ.

Хлорный мылій получается подобно $GaCl_2$, но только при избыткѣ хлора, имѣетъ точку плавленія 76° и точку кипѣнія 220° . Плотность пара даетъ нормальный вѣсъ между 350 и 190, т.-е. указываетъ на смѣсь паровъ Ga_2Cl_3 и $GaCl_3$, составъ которой зависитъ отъ давленія и температуры (ср. стр. 316). Въ водѣ хлорный галлій сначала растворяется, но скоро выдѣляетъ основныя соединенія, причѣмъ отщепляется соляная кислота.

Подобнымъ же образомъ относится и другія соли галлія. Можно указать на сѣрнокислую соль, похожую на сѣрнокислый алюминій и обра-

зующую съ щелочными сульфатами квасцы, которые кристаллизуются въ обыкновенныхъ правильныхъ формахъ.

Индій былъ открытъ Рейхомъ и Рихтеромъ, также съ помощью спектральнаго анализа, и, подобно галлію, является спутникомъ цинка въ нѣкоторыхъ обмѣлахъ.

Металлъ индій — мягокъ, какъ свинецъ, сѣро-бѣлаго цвѣта, плотности его 7,4, плавится при 176° , окисляется на воздухѣ и въ ряду напряженія стоитъ между кадміемъ и свинцомъ. Соединительный вѣсъ его 113,7.

Извѣстны соединенія одно- двух- и трехзначнаго индія, причѣмъ только послѣдніе прочны въ водныхъ растворахъ. Первая характеризуются хлористыми солями $InCl$ и $InCl_2$, изъ которыхъ вторая образуется нагреваніемъ индія въ токѣ хлористаго водорода; она получается въ видѣ желтой жидкости, застывающей въ бѣлую кристаллическую массу. Въ водѣ $InCl_2$ растворяется, образуя $InCl_3$, причѣмъ третья часть индія выдѣляется въ видѣ металла. Индій растворяется при сплавленіи съ двухлористымъ индіемъ и даетъ темно-красное кристаллическое вещество, однохлористый индій; растворивъ въ водѣ, $InCl$ превращается въ металлическій индій (выдѣляется) и треххлористый индій (въ растворѣ).

Треххлористый индій образуется при дѣйствіи избытка хлора на металлическій индій въ видѣ бѣлой массы, которая при 440° улетучивается, а въ водѣ растворяется съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла. Водный растворъ довольно проченъ и безъ особеннаго разложанія можетъ выпариваться на водяной банѣ. Съ солянкой кислотой образуется комплексная кислота H_2InCl_4 , которая извѣстна въ видѣ хорошо кристаллизующихся щелочныхъ солей.

Съ водородомъ осаждаетъ изъ слабо кислыхъ растворовъ желтый сѣрнистый индій, растворимый въ сильныхъ кислотахъ.

Изъ растворовъ треххлористаго индія щелочи осаждаютъ гидратъ окиси индія $In(OH)_3$, похожій на глиноземъ, при прокаливаніи даетъ желто-зеленую окись. Гидратъ окиси индія нерастворимъ въ амміакѣ, но растворяется въ избыткѣ щелочи. При кипяченіи щелочнаго раствора опять выпадаетъ гидратъ окиси; причина этихъ явленій была разъяснена уже раньше (стр. 522).

Относительно солей нельзя сказать ничего особеннаго; сульфаты индія образуетъ съ сульфатами калия или аммонія правильные квасцы.

Важное аналитическое значеніе имѣетъ „основной сульфатъ индія“, $In_2(SO_4)_3 + In_2O_3 + 8H_2O$, выдѣляющійся въ видѣ пѣсьма трудно растворимаго осадка при кипяченіи какой-нибудь соли индія съ сѣрнистоокислымъ натромъ. По всей вѣроятности, здѣсь дѣло идетъ о комплексномъ соединеніи, однако, относительно строенія его ничего неизвѣстно.

ГЛАВА СОРОКЪ ПЕРВАЯ.

Олово и родственные металлы.

Общая свѣдѣнія. Подобно тому, какъ въ висмутѣ съ его рѣзко выраженнымъ металлическимъ характеромъ мы признали элементъ, который связанъ правильными переходами съ настоящими не-металлами азотомъ и фосфоромъ, точно такъ же и олово представляетъ собой металлъ, отдаленныхъ родственниковъ котораго слѣдуетъ искать въ кремнии и углеродѣ. Здѣсь также имѣются промежуточные члены, которые устанавливаютъ связь между столь различными крайними представителями одной группы.

Олово—металлъ, извѣстный въ древности, бѣлаго цвѣта, съ низкой точкой плавленія (235°) и отличающійся значительной устойчивостью къ воздуху и водѣ при обыкновенной температурѣ. На земной поверхности олово находится не въ свободномъ видѣ, а въ видѣ окисла; однако, изъ окисла оно такъ легко восстанавливается углемъ, что ничего нѣтъ удивительнаго въ томъ, что его знали очень давно.

Металлическое олово (плотность 7,3) при охлажденіи становится кристаллическимъ. При валцованіи это свойство быстро исчезаетъ и олово можно раскатывать въ тонкіе листы, которые находятъ широкое употребленіе подъ названіемъ *станиола*, съ одной стороны, для предохраненія летучихъ веществъ отъ испаренія, съ другой—для защиты чувствительныхъ къ кислороду веществъ отъ доступа воздуха. Металлическая поверхность очень хорошо сокращается, пока температура не высока; одновременное дѣйствіе воздуха и воды очень мало вліяетъ на металлъ, такъ что посуда изъ олова (или луженая оловомъ) находитъ широкое примѣненіе въ домашнемъ обиходѣ, въ аптекахъ и лабораторіяхъ. Особенно въ лабораторіяхъ при полученіи дистиллированной воды водной паръ сгущаютъ въ оловянныхъ змѣевикахъ, такъ какъ онъ замѣтнымъ образомъ не растворяетъ олова.

Кромѣ обыкновеннаго бѣлаго олова, извѣстна еще сѣрая форма, которая имѣетъ меньшую плотность (5,8) и образуется иногда изъ бѣлаго олова. Оказалось, что здѣсь имѣется энантиотропная форма, у которой область устойчивости лежитъ при низкихъ температурахъ, тогда какъ у бѣлаго олова она находится при болѣе высокихъ температурахъ. Температура превращенія—20°. Поэтому, несмотря на то, что обыкновенное бѣлое олово при среднихъ температурахъ находится въ метастабильной области, образованіе сѣраго олова наступаетъ очень рѣдко, потому что вблизи точки превращенія скорость превращенія очень велика. При пониженіи температуры она сначала возрастаетъ, а потомъ падаетъ. Возрастаніе зависитъ отъ того, что вообще превращеніе происходитъ тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше удалено вещество отъ точки равновѣсія. Съ другой стороны, дѣйствуетъ общее уменьшеніе скорости реакцій въ зависимости отъ пониженія температуры, и въ результатѣ получается, что при постепенномъ пониженіи температуры сначала скорость превращенія возрастаетъ, а затѣмъ падаетъ. Наибольшая скорость

для олова лежитъ около—48°; поэтому образованіе сѣраго олова большей частью наблюдается на сильномъ холоду.

При высокой температурѣ олово окисляется довольно быстро и переходитъ въ двуокись. Разведенными кислотами олово растворяется очень мало. Концентрированная соляная кислота растворяетъ его съ выдѣленіемъ водорода, азотная же кислота окисляетъ олово въ нерастворимую двуокись. Въ ряду напряженія олово помѣщается между кадміемъ и свинцомъ.

Олово образуетъ два ряда соединений, въ которыхъ оно бываетъ двух-или четырехзначнымъ; первыя называются соединениями закиси, вторыя—соединеніями окиси. Въ двухзначномъ ряду образуется элементарный іонъ закиси олова Sn^{++} ; окисель второго ряда представляетъ собой кислотный ангидридъ.

Іонъ закиси олова. Соли закиси лишь трудно получаютъ раствореніемъ олова въ разведенныхъ кислотахъ. Легче всего образуется хлористое олово $SnCl_2$; это—почти единственная лучше изученная соль закиси. Sn^{++} -іонъ безцвѣтенъ и ядовитъ.

Изъ растворовъ солей закиси растворимыя щелочи осаждаютъ бѣлый гидратъ закиси олова, легко растворимый въ избыткѣ ѣдкого кали или натра, но не въ амміакѣ. Щелочной растворъ при патрѣваніи выдѣляетъ металлическое олово, причемъ образуется соль оловянной кислоты, относящаяся къ четырехзначному типу. Реакція вполне соответствуетъ превращенію іона Sn^{++} въ Sn^{+4} и металлическую мѣдь (стр. 608). Въ другомъ отношеніи растворъ также непроченъ; если сохранять его при комнатной температурѣ, то выдѣляется черная закись SnO , ангидридъ гидрата закиси олова.

Закись SnO труднѣе растворима, нежели ея гидратъ, а потому, хотя гидролизъ щелочнаго раствора недостаточно силенъ для выдѣленія растворимаго гидрата, но вполне хватаетъ для выдѣленія закиси. Случай точно такой же, какъ и у окиси бериллія (стр. 522).

Соли закиси олова легко переходятъ въ окислыя соединенія и поэтому оказываются сильными возстановителями. Онѣ выдѣляютъ благородные металлы изъ ихъ растворовъ; хлорная ртуть сперва возстановляется въ хлористую, появляющуюся въ видѣ бѣлаго порошка, а затѣмъ дальше въ сѣрый порошокъ металлической ртути. Этой очень чувствительной реакціей пользуются какъ для открытія ртути, такъ и для открытія солей закиси олова. Кислородъ воздуха также быстро поглощается растворами солей закиси, которые скоро мутятся на воздухѣ, причемъ выдѣляютъ трудно растворимые продукты окисленія; окисленіе по возможности устраниваютъ, прибавляя въ кислый растворъ немного металлическаго олова, которое обратно возстановляетъ соединенія окиси.

Хлористое олово кристаллизуется съ $2H_2O$ въ легко растворимыхъ кристаллахъ, которые обыкновенно уже немного окисляются на поверхности, а потому не даютъ прозрачнаго раствора; въ продажѣ оно называется оловянной солью и въ красильномъ дѣлѣ служитъ протравой, а также возстановительнымъ средствомъ въ производствѣ органическихъ соединеній.

Хлористое олово соединяется съ соляной кислотой, образуя комплексныя олово-хлористоводородныя кислоты, которыхъ существуетъ, вѣроятно, нѣсколько, особенно H_2SnCl_3 и H_2SnCl_4 . Соответствующія щелочныя соли извѣстны, хорошо кристаллизуются и оказываются болѣе прочными, чѣмъ хлористое олово.

Бромистое олово очень похоже на хлористое. *Иодистое* олово — краснаго цвѣта, кристаллическое, въ водѣ трудно растворимое вещество, которое растворяется въ іодистомъ водородѣ и растворимыхъ іодистыхъ соляхъ, т.-е. образуетъ съ ними комплексныя соединенія, олово-іодистоводородную кислоту и ея соли. Вода дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ, причемъ іодъ-окиси выделяются, а іодистый водородъ переходитъ въ растворъ.

Сѣрководородъ производитъ въ соляхъ закиси темно-бурый осадокъ *односѣрнистаго олова* SnS , нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ; крѣпкой соляной кислотой оно растворяется съ выдѣленіемъ сѣрководорода.

Въ безцвѣтныхъ сѣрнистыхъ щелочахъ SnS' не растворяется, многосѣрнистыя же растворяютъ его, причемъ одновременно совершается переходъ въ рядъ окиси и образуется соль тѣоловянной кислоты. Это вытекаетъ изъ того, что кислоты изъ такихъ растворовъ не выдѣляютъ уже темно-бурого сѣрнистаго олова, но желтое двусѣрнистое олово.

Рядъ окиси олова. Не вполне доказано, можно ли допустить въ растворахъ солей ряда окиси олова существованіе четырехзначнаго іона окиси Sn^{++++} въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ. Гидратъ окиси олова относится преимущественно, какъ очень слабая кислота, и растворы соответствующихъ галогидныхъ соединеній, безъ сомнѣнія, содержатъ въ себѣ значительную долю соединенія въ педиссоціированномъ состояніи. Такъ какъ между тѣмъ гидратъ окиси олова растворяется также въ другихъ кислотахъ, напримеръ, въ сѣрной, то можно будетъ все-таки допустить въ кислыхъ растворахъ катионы, которые производятся отъ $Sn(OH)_4$, хотя будутъ преобладать первая ступени гидролитическаго расщепленія, именно катионы $Sn(OH)_3^+$, $Sn(OH)_2^{++}$ и $Sn(OH)^{+++}$.

Олово при пагрѣваніи въ струѣ хлора даетъ соединеніе—хлорное или четыреххлористое олово, $SnCl_4$, перегоняющееся при 120° въ видѣ безцвѣтной жидкости, плотность которой 2,2. На воздухѣ, превращаясь отъ воды, она сильно дымитъ; въ водѣ растворяется съ сильнымъ выдѣленіемъ тепла и даетъ прозрачный растворъ; въ растворѣ, при болѣе высокой концентраціи, еще оказывается часть неразложеннаго хлорнаго олова, потому что при кипяченіи оно перегоняется съ водяными парами. Наибольшая же часть, впрочемъ, гидролитически расщепляется и слабые растворы содержатъ, въ сущности, соляную кислоту вмѣстѣ съ коллоидальнымъ гидратомъ окиси олова. Это понятно изъ того, что растворъ, съ одной стороны, обнаруживаетъ всѣ свойства соответствующаго слабого раствора соляной кислоты, съ другой—изъ раствора съ теченіемъ времени выдѣляется большая часть олова въ видѣ бѣлаго студенистаго осадка гидрата окиси олова.

Соединяясь съ небольшими количествами воды (нужно избѣгать разогрѣванія), хлорное олово образуетъ различныя гидраты съ 3 и до

H_2O , изъ которыхъ первый наиболее устойчивъ. Гидраты представляютъ собой кристаллическія вещества и даютъ водные растворы, по свойствамъ ничѣмъ не отличающіеся отъ непосредственно приготовленнаго раствора четыреххлористаго олова въ водѣ.

Четыреххлористое олово соединяется съ хлористымъ водородомъ, образуя кислоту H_2SnCl_6 , которую можно получить съ H_2O въ твердомъ видѣ. Кристаллы плавятся уже при 28° . Кислота H_2SnCl_6 даетъ прекрасно кристаллизующіеся щелочныя соли, которыя образуются также изъ четыреххлористаго олова и соответствующихъ хлористыхъ солей щелочныхъ металловъ. Амміачная соль $(NH_4)_2SnCl_6$ кристаллизуется безъ воды и служитъ въ качествѣ протравы въ красильномъ дѣлѣ подъ названіемъ *инккальма*.

Осадокъ гидрата окиси олова, медленно выделяющійся изъ воднаго раствора хлорнаго олова, образуется сразу при насыщеніи раствора какимъ-нибудь основаніемъ. Тогда получается студенистый осадокъ $Sn(OH)_4$, растворимый въ разведенныхъ кислотахъ; спустя нѣкоторое время осадокъ снова выпадаетъ. Слѣдовательно, по всей вѣроятности, мы имѣемъ здѣсь коллоидальный растворъ, который разлагается, благодаря медленному превращенію гидрата окиси олова въ другую, менѣе растворимую форму. То же самое превращеніе происходитъ и въ первоначальномъ солянокисломъ растворѣ, потому что осадокъ гидрата окиси, выпавшій изъ различныхъ по времени растворовъ, имѣетъ различныя свойства.

Избытокъ ѣдкаго кали или натра снова растворяетъ осадокъ, причемъ образуется оловянистокислая соль. Растворъ имѣетъ сильно щелочную реакцію, значить, соль гидролитически расщепляется. Изъ раствора въ ѣдкомъ кали можно получить въ кристаллахъ соль K_2SnO_3 ; слѣдовательно, оловянная кислота H_2SnO_3 является здѣсь двухосновной, подобно угольной кислотѣ. Кроме того, извѣстенъ еще цѣлый рядъ другихъ солей, содержащихъ нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ олова на два калия, т. е. солей „конденсированныхъ“ кислоты; но онѣ большей частью мало характерны и неустойчивы.

Другое соединеніе, того же самаго состава, отличается отъ оловянной кислоты; оно получается дѣйствіемъ азотной кислоты на металлическое олово и обыкновенно называется *металлованной кислотой*. Первоначально азотная кислота даетъ съ оловомъ азотнокислую закись олова, которую можно даже обнаружить, если брать (на холоду) разведенную кислоту. Затѣмъ азотная кислота дѣйствуетъ, какъ окислитель на іонъ закиси олова, и образуется азотнокислая окись олова, которая быстро распадается на гидратъ окиси и свободную азотную кислоту. Гидратъ выделяется и выдѣленіе происходитъ сплошн, разъ только жидкость выварить досуха. Образующійся при этомъ гидратъ обладаетъ существенно иными свойствами, нежели получаемый изъ четыреххлористаго олова; онъ не растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, но если нагрѣть гидратъ съ нѣсколько болѣе сильными кислотами, то хотя онъ и не растворяется въ кислотахъ, но переходитъ въ растворъ, если слить кислоту и замѣнить ее водой. Это происходитъ отъ того, что гидратъ поглощаетъ кислоту и даетъ соли, которыя, правда, не растворяются въ

избыток кислоты, но только в чистой воде. Из таких растворов гидрат быстро опять выпадает, именно от прибавления серной кислоты. Метаоловянная кислота растворяется в щелочах, как и обыкновенная оловянная; из раствора при подкислении снова выпадает метаоловянная кислота. Однако, если сплавить соль с избытком какого кали, то другие кислоты осаждают обыкновенную оловянную кислоту.

Отношение обычных кислот олова пока не разъяснено. По всей вероятности, существует целый ряд переходных членов между обычными формами, и метаоловянная—наиболее прочная конечная форма. Это становится вероятным потому, что обыкновенная оловянная кислота при очень продолжительном сохранении под водой переходит в вещество со свойствами мета-кислоты.

Двусернистое олово. Из кислых растворов солей окиси олова сероводород осаждают желтый осадок *двусернистого олова*, SnS_2 , нерастворимый в разведенных кислотах, напротив, легко растворимый в сернистых щелочах. При этом образуются соли иона SnS_2^{2-} тиоловянной кислоты, из которых многие были приготовлены в твердом виде. Кислоты выделяют из таких солей сначала свободную тиокислоту, которая столь же ценостойка, как и другие тиокислоты металлов, но распадается на сероводород и двусернистое олово.

Двусернистое олово может получаться и сухим путем, при нагревании олова и серы (лучше всего в присутствии шапатыра), причем образуется кристаллический продукт, блестящий, как золото, и состоящий из мелких чешуек. Благодаря внешнему сходству с золотом, соединение названо *сухим золотом*.

Сплавы олова. Олово может сплавляться с большинством металлов во всех отношениях и дает сплавы, из которых многие применяются в технике. Со свинцом получается ближайший сплав, который плавится ниже, чем его составные части; он употребляется для спайки других металлов под названием *мягкой припой*.

С медью олово образует сплавы, которые носят скорее характер химических соединений, потому что их свойства отличаются от свойств составных частей. Смотря по количеству олова, получается бронза для статуй и пулек, колокольный металл и зеркальный металл. Британский металл (стр. 666) состоит из олова с $\frac{1}{10}$ сурьмы.

Олово находит весьма широкое применение для покрытия других металлов. Домашнюю медную посуду покрывают оловом (лудят) для того, чтобы, при употреблении, в пищу не попадали ядовитые соединения меди. Затем листовое железо при лужении покрывается блестящим, почти серебряным слоем, который предохраняет железо от ржавчины и позволяет очень легко сплавить его мягким припоем. Приготовленная таким путем *блестящая жесть* находит необыкновенно широкое применение, стоит только вспомнить изготовление герметически закрывающихся сосудов для сохранения пищевых продуктов, коробок для консервов. Посуда луженая в готовом виде оказывается более прочной, чем предметы, выделанные из жести, так как у послед-

нихъ всегда остаются при обработкѣ непокрытыя мѣста, въ которыхъ жестъ ржавѣть отъ соприкосновенія съ водой.

Наконецъ, можно указать примѣненіе олова для наведенія стекляннихъ зеркалъ. Оно состоитъ въ томъ, что достаточной величины оловянный листъ амальгамируютъ, т.-е. покрываютъ ртутью, и на него кладутъ тщательно очищенную стеклянную пластинку. Прижимая пластинку, удаляютъ избытокъ ртути, и тогда мало-по-малу образуется кристаллическая амальгама, плотно прилегающая къ стеклу. Въ настоящее время амальгамированныя почти совершенно вытѣснены зеркалами, изготовляемыми нучемъ серебрянаго; благодаря незначительной толщинѣ серебрянаго слоя, послѣднія можно готовить дешевле, чѣмъ ртутныя, фабрикація которыхъ и безъ того представляеть серьезное неудобство, благодаря ядовитости ртути.

Титанъ, германій, цирконій и торій. Сейчасъ названные элементы непосредственно примыкаютъ къ олову. За исключеніемъ перваго, они лишь въ очень малыхъ количествахъ находятся въ земной корѣ. По своимъ свойствамъ они располагаются между кремніемъ и оловомъ, такимъ образомъ, что по мѣрѣ возрастанія соединительнаго вѣса все болѣе и болѣе приобрѣтаютъ металлическій характеръ. Они характеризуются способностью давать легко летучія четыреххлористыя соединенія, точки кипѣнія которыхъ между тѣмъ быстро возрастаетъ съ соединительнымъ вѣсомъ; наиболѣе важныя соединенія отиѣчаютъ четырехзначному типу. Это — самое существенное основаніе, почему ихъ относятъ къ олову, тогда какъ сѣристыя соединенія, за исключеніемъ германія, столь непрочны, что въ водномъ растворѣ не могутъ образоваться.

Съ другой стороны, сходство названныхъ элементовъ съ кремніемъ обнаруживается въ ихъ способности давать комплексныя кислоты съ фторомъ типа H_2MF_6 , соли которыхъ болѣею частью трудно растворимы и хорошо кристаллизуются.

Титанъ. Соединенія титана въ природѣ встрѣчаются, правда, весьма широко, но нигдѣ не накаплиются въ большихъ массахъ, а потому ускользаютъ отъ непосредственнаго наблюденія. Форма нахожденія есть двуокись титана, TiO_2 , или ея соли.

Двуокись титана представляеть прекрасный примѣръ полиморфизма, потому что встрѣчается въ природѣ въ трехъ различныхъ видахъ, имѣющихъ различную кристаллическую форму, различныя плотности и т. д. Наичаще встрѣчающаяся форма — *рутилъ*, квадратной системы, изоморфный съ оловяннымъ камнемъ. *Анатасъ* также квадратной системы, но съ другими свойствами, а третья, ромбическая форма — *брукитъ*.

Двуокись титана, подобно двуокиси кремнія, есть ангидридъ весьма слабой кислоты, щелочныя соли которой получаютъ сплавленіемъ TiO_2 съ фдкимн или углекислыми щелочами. Эти соли разлагаются водой, напримѣръ, K_2TiO_3 , причеиъ выдѣляется трудно растворимая кислая соль титановой кислоты и свободная щелочь переходитъ въ растворъ.

Съ другой стороны, у двуокиси титана уже наблюдаются слабыя основныя свойства, потому что упомянутый сейчасъ осадокъ растворяется въ кислотахъ, образуя прозрачную жидкость; та же самая жид-

кость получается при раствореніи въ водѣ четыреххлористаго титана, отвѣчающаго TiO_2 . Однако, растворъ, видимо, коллоидальнаго характера, потому что при продолжительномъ капаченіи, именно сѣрникоислаго раствора (или солянокислаго плюсъ Na_2SO_4), выпадаетъ титановая кислота въ формѣ, уже нерастворимой теперѣ въ кислотахъ. Этимъ приемомъ пользуются для выдѣленія титановой кислоты изъ ея соединений, переводя ихъ сначала въ растворъ сплавленіемъ съ кислымъ сѣрникоислымъ калиемъ. Итакъ, титановая кислота относится, подобно оловянной, и у нея можно отличать соответственно двѣ модификаціи. Но, вѣроятно, въ обоихъ случаяхъ дѣло идетъ о конечныхъ членахъ одного последовательнаго ряда различныхъ состояній.

Изъ двуокиси титана нагрѣваніемъ ея съ углемъ въ токѣ хлора можно получить *четыреххлористый титанъ* $TiCl_4$ — жидкость, кипящую при 135° и сильно дымящую на воздухѣ; въ водѣ она растворяется съ сильнымъ разогрѣваніемъ, давая прозрачный растворъ. Нейтрализацией этой жидкости получается осадокъ титановой кислоты, растворимый въ кислотахъ.

Между тѣмъ какъ нѣтъ никакихъ признаковъ образованія титанохлористоводородной кислоты, извѣстенъ аніонъ $TiFl_6^{--}$. Онъ очень легко получается при дѣйствіи HF на двуокись титана. Нужно допустить присутствіе свободной кислоты въ образующихся такимъ образомъ растворахъ; сама по себѣ она неизвѣстна. Лучше всего извѣстна ея калийная соль, $K_2TiFl_6 \cdot H_2O$; соль довольно трудно растворима въ водѣ (1:100 при обыкновенной температурѣ) и легко получается въ крупныхъ кристаллахъ, если растворить двуокись титана въ плавиковой кислотѣ и прибавить какой-либо соли калия. Въ этихъ соединеніяхъ особенно ясно проявляется сходство съ кремніемъ (стр. 446).

На ряду съ четырехзначной степенью окисленія титана оказываются еще двух-, трех-, и шестизначная, имѣющія второстепенное значеніе. Изъ четыреххлористаго титана, при нагрѣваніи его паровъ съ водородомъ, получается треххлористый въ видѣ фіолетовыхъ чешуекъ, растворяющихся въ водѣ въ фіолетовую жидкость, которая легко окисляется на воздухѣ, выдѣляя титановую кислоту. Изъ кислыхъ растворовъ титановой кислоты получаютъ такія фіолетовыя жидкости при восстановленіи цинкомъ или амальгамой натрія. Съ плавиковой кислотой и ея растворимыми солями образуются соли кислоты H_3TiFl_6 , также фіолетоваго цвѣта.

При нагрѣваніи треххлористый титанъ самъ по себѣ разлагается на летучій четыреххлористый и очень трудно летучій двуххлористый титанъ, который собирается въ болѣе холодныхъ частяхъ аппарата въ видѣ черной кристаллической массы, при красномъ каленіи превращающейся въ паръ. Съ водой соединеніе энергично реагируетъ и даетъ желтобурый растворъ, окисляющійся на воздухѣ. Энергичнымъ восстановленіемъ кислыхъ растворовъ титана амальгамой натрія получаютъ соединенія также этого ряда.

Наконецъ, есть еще высшая степень окисленія титана, которая получается при обработкѣ раствора титановой кислоты въ концентрированной сѣрной кислотѣ перекисью водорода. Жидкость сейчасъ же

окрашивается въ интенсивный желтый цвѣтъ и реакція замѣтна уже при столь малыхъ количествахъ, что ею пользуются, какъ самымъ лучшимъ качественнымъ признакомъ перекиси водорода. Нейтрализуя сѣрную кислоту, изъ раствора можно выдѣлить твердое вещество желтаго цвѣта, составъ котораго TiO_3 .

Азотистый титанъ. Титанъ обнаруживаетъ особенную склонность къ соединенію съ азотомъ. Онъ такъ легко соединяется съ азотомъ при высокой температурѣ, что очень многіе препараты, прежде считавшіеся металлическимъ титаномъ, состояли большей частью изъ азотистаго титана. Блестящая металлическая масса, иногда находимая въ доменныхъ печахъ и прежде считавшаяся металлическимъ титаномъ, оказалась азотисто-снуроднатымъ титаномъ, $Ti_{10}C_2N_3$. При возстановленіи калийной соли титано-фтористоводородной кислоты калиемъ или натріемъ образующіиися титанъ сейчасъ же соединяется съ азотомъ воздуха. Изъ такихъ азотистыхъ соединеній, которыя легче всего получаютъ при совместномъ нагрѣваніи четыреххлористаго титана съ амміакомъ въ накаленной трубкѣ, извѣстны два, отвѣчающія формуламъ Ti_3N_4 и TiN_2 . Это—кристаллическія вещества съ металлическимъ блескомъ; при сплавленіи съ жѣзнымъ кали или натромъ выдѣляютъ много амміака, превращаясь въ соли титановой кислоты.

Соединительный вѣсъ $Ti=48,1$.

Германій—крайне рѣдкій элементъ. Онъ возстановляется изъ своихъ кислородныхъ соединеній накачиваніемъ съ углемъ, и тогда оказывается очень хрупкимъ металломъ, съ точкой плавленія 900° и плотностью 5,5; въ разведенныхъ кислотахъ онъ не растворяется, но растворяется въ царской водкѣ и азотной кислотой превращается въ двуокись. Германій образуетъ двух- и четырехзначный ряды соединеній; четырехзначныя соединенія болѣе устойчивы.

Двуокись германія, GeO_2 , получается при нагрѣваніи металла на воздухѣ и представляетъ собой бѣлый порошокъ, который сначала распределяется въ большомъ количествѣ воды въ видѣ молочной жидкости, а затѣмъ растворяется. Двуокись германія растворяется въ щелочахъ, образуя соли германіевой кислоты, а также и въ кислотахъ, т.-е. относится подобно двуокиси олова. Эти солеобразныя соединенія мало характерны.

Германій даетъ съ хлоромъ соединеніе четыреххлористый германій $GeCl_4$; это—бесцвѣтная жидкость, дымящая на воздухѣ; кипитъ при 86° и растворяется въ водѣ съ разогрѣваніемъ. Соединеніе $GeHCl_3$, „германій-хлороформъ“ (ср. стр. 387), образуется дѣйствіемъ хлористаго водорода на металлическій германій; онъ очень походитъ на $GeCl_4$ и кипитъ при 72° .

Фтористый германій неизвѣстенъ; напротивъ, есть германіофтористоводородная кислота H_2GeF_6 , по составу отвѣчающая кремнефтористоводородной кислотѣ; она даетъ хорошо кристаллизующіяся соли, большей частью трудно растворимыя въ водѣ.

Сѣрнистый германій, GeS_2 , бѣлый порошокъ, очень легко переходитъ въ коллоидальныя растворы и поэтому можетъ осаждаться только большимъ избыткомъ кислотъ. Растворы, содержащіе германій,

осаждаютъ сѣрнистыми щелочами и получаютъ соли тѣогерманіевой кислоты, т.-е. соли іона GeS_3^{11} , а затѣмъ, разлагая ихъ избыткомъ кислоты, выдѣляютъ сѣрнистый германій. Въ водѣ онъ отчасти растворимъ и даетъ съ солями металловъ цвѣтные осадки. Серебряная соль тѣогерманіевой кислоты представляетъ минераль *арриродитъ*, въ которомъ германій впервые былъ открытъ Пинкларомъ въ 1886 году¹⁾.

Изъ соединеній двузначнаго ряда наиболѣе извѣстенъ односѣрнистый германій GeS ; онъ получается осторожнымъ возстановленіемъ GeS_2 и образуетъ сѣро-черные кристаллы съ металлическимъ блескомъ. Изъ водныхъ растворовъ онъ осаждается въ видѣ красно-бураго осадка, нерастворимаго въ избыткѣ кислотъ. Къ сѣрнистымъ щелочамъ онъ относится подобно односѣрнистому олоу. Въ водѣ растворяется мало.

Цирконій получилъ свое названіе отъ минерала циркона, силиката окиси цирконія; послѣдняя была признана Клапротомъ въ 1789 г. за особую землю. Металлическій цирконій получается накаливаніемъ съ алюминіемъ или натріемъ его фтористаго соединенія съ фтористымъ калиемъ K_2ZrF_6 ; первый даетъ при соответствующихъ условіяхъ (высокая температура) весьма трудноплавкій кристаллическій цирконій въ видѣ свѣтло-сѣрыхъ пластинокъ; послѣдній даетъ черный порошокъ аморфнаго цирконія, который легко образуетъ коллоидальный растворъ. Кристаллическій весьма устойчивъ къ химическимъ воздѣйствіямъ и только при высокихъ температурахъ переходитъ въ соединенія. Соединительный вѣсъ — $Zr=90,7$.

Цирконій даетъ только одинъ рядъ соединеній четырехзначнаго типа. Гидратъ окиси имѣетъ, въ сущности, щелочныя свойства, такъ какъ не растворяется въ щелочахъ, однако, это свойства весьма слабо основаны; оно получается сплавленіемъ циркона съ кислымъ сульфатомъ натрія и осажденіемъ кислаго раствора алмакомъ. Осадокъ гидрата окиси цирконія послѣ высушиванія имѣетъ составъ $ZrO(OH)_2$ и немного растворяетъ въ водѣ; растворъ имѣетъ щелочную реакцію. Уже при стояніи подъ водой въ теплѣ онъ переходитъ въ трудно растворимую форму; при нагреваніи сухого вещества наступать внезапное раскаливаніе, причѣмъ образуется ангидридъ, нерастворимый въ разведенныхъ кислотахъ; только при продолжительномъ нагреваніи съ концентрированной сѣрною кислотой онъ можетъ быть переведенъ въ растворъ.

Нормальныя соли цирконія производятся отъ четырехзначнаго гидрата окиси, $Zr(OH)_4$; наиболѣе извѣстенъ сѣроокислый цирконій, $Zr(SO_4)_2$, получающійся въ видѣ легко растворимой кристаллической массы съ $4H_2O$, которая при прокаливаніи, выдѣляя воду, выпучивается, подобно квасцамъ. Растворъ сульфата въ теплѣ растворяетъ еще больше гидрата окиси цирконія и образуетъ основныя соли; извѣстны также кислыя соли.

¹⁾ Существованіе германія, а также ранѣе упомянутаго металла галлія было предсказано еще въ 1871 году Д. И. Менделѣевымъ на основаніи періодической системы. *Пер.*

Минераль цирконъ представляет собой нормальный силикатъ: $ZrSiO_4$. Видоизмѣненія краснаго цвѣта называются гинцантомъ и служатъ въ качествѣ драгоценныхъ камней.

При нагреваніи смѣси двуокиси цирконія и угля въ токъ хлора образуется четыреххлористый цирконій $ZrCl_4$, твердая, бѣлая и довольно легко летучая масса.

Соответствующій фтористый цирконій, ZrF_4 , представляет собой бѣлую, гораздо менѣе летучую массу, которая образуетъ съ фтористымъ подородомъ циркон-фтористоводородную кислоту, H_2ZrF_6 , соли которой трудно растворимы и большей частью хорошо кристаллизуются. Кроме солей этого типа, были приготовлены еще и другія, которые можно разсматривать, какъ двойныя соли съ фтористыми щелочами.

Сѣрнистый цирконій не можетъ быть полученъ мокрымъ путемъ; изъ элементовъ можно приготовить его при высокой температурѣ.

Торій. Какъ послѣдній членъ группы олова и вмѣстѣ съ тѣмъ какъ одинъ изъ элементовъ съ очень высокимъ соединительнымъ вѣсомъ, можно назвать торій. Элементъ былъ открытъ Верцеліусомъ въ 1828 году послѣ того, какъ онъ ошибочно призналъ фосфорнокислый вѣтрий за новую землю и назвалъ торіевою землей. Соединительный вѣсъ— $Th=232,5$.

Торій, подобно цирконію, встрѣчается, главнымъ образомъ, какъ силикатъ, *торитъ*, и, кроме того, какъ составная часть различныхъ рѣдкихъ минераловъ. Если долгое время онъ считался химической рѣдкостью, то въ наше время пріобрѣлъ выдающееся техническое значеніе, такъ какъ свѣтящая масса газоскалильного свѣта („калильная свѣтка“), въ оупности, состоитъ изъ окиси торія.

Металлическій торій добывается возстановленіемъ калийной соли торо-фтористоводородной кислоты. Это—сѣрый, съ металлическимъ блескомъ порошокъ, который пока не удалось сплавить; въ кислородѣ при высокой температурѣ торій сгораетъ яркимъ свѣтомъ.

Въ соединеніяхъ торій оказывается четырехзначнымъ; хотя его гидратъ окиси не представляетъ сильнаго основанія, однако, щелочныя свойства его выражены лучше, чѣмъ у родственныхъ веществъ съ болѣе низкими соединительными вѣсами. Онъ осаждается изъ солей амміакомъ и щелочами и не растворяется въ избыткѣ реактивовъ. Подобно другимъ двуокисямъ этой группы, гидратъ окиси торія бываетъ въ нѣсколькихъ формахъ различной устойчивости; между тѣмъ какъ свѣжеприготовленный, бѣлый, студенистый гидратъ окиси легко растворяется въ кислотахъ, при нагреваніи получается трудно растворимая модификація. При накалываніи гидратъ переходитъ въ двуокись ThO_2 , бѣлый, легкий порошокъ. Эта двуокись, кроме горючей крѣпкой сѣрной кислоты, въ другихъ кислотахъ нерастворима. Окись торія, полученная разложеніемъ щавелевокислой соли, даетъ, при вывариваніи съ азотной или соляной кислотой, остатокъ, нерастворимый въ разведенныхъ кислотахъ, но растворимый въ чистой водѣ; растворъ имѣетъ коллоидальный характеръ. Отношеніе напоминаетъ оловянную кислоту (стр. 688).

Наиболѣе извѣстны изъ солей сѣрнокислая и азотнокислая. *Сульфатъ торія*, $Th(SO_4)_2$, смотря по температурѣ, кристаллизуется съ

одинаковымъ содержаніемъ воды. Различныя формы соли сравнительно медленно превращаются одна въ другую, такъ что легко приготовить съ помощью одной изъ этихъ формъ растворы, сильно пересыщенные относительно другихъ. Отъ этого зависитъ своеобразное отношеніе сѣрнислаго торія, которымъ пользуются для очищенія соединеній торія. Нагрѣваніемъ готовятъ безводный сульфатъ и растворяютъ его въ ледяной водѣ. Получается растворъ, насыщенный относительно безводнаго сульфата, но сильно пересыщенный относительно соли съ $4H_2O$. Такъ какъ, сверхъ того, растворимость этой послѣдней соли сильно падаетъ съ повышеніемъ температуры, то растворъ, приготовленный на холоду изъ безводной соли, при нагрѣваніи все больше пересыщается по отношенію къ соли съ $4H_2O$, и потому векорѣ вступаетъ самопроизвольное выдѣленіе этого гидрата. Если нагрѣвать указанную соль до тѣхъ поръ, пока не выдѣлится кристаллизационная вода, то она снова становится легко растворимой и ведетъ себя, какъ сейчасъ описано.

Азотнокислый торій. $Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$,—весьма трудно растворимая соль, получаемая раствореніемъ свѣжеосажденнаго гидрата окиси торія въ азотной кислотѣ. Она служитъ для приготовленія калильных сѣтокъ: хлопчатобумажную сѣтку пропитываютъ концентрированнымъ растворомъ соли, сушатъ и накаливаютъ. Сѣтки сгораютъ и окись торія остается въ видѣ бѣлаго, слабо связаннаго скелета. Послѣ накаливанія въ бузевковскомъ пламени, производимомъ подъ болѣе сильнымъ давленіемъ, причемъ остовъ еще замѣтно сжимается, сѣтки готовы для употребленія.

Свѣченіе калильных сѣтокъ основывается на ихъ сильномъ нагрѣваніи въ специально приспособленномъ бузевковскомъ пламени. Заслуживаетъ вниманія тотъ фактъ, что чистая окись торія даетъ лишь плохо свѣтящіяся калильныя сѣтки; для того, чтобы давать сильный свѣтъ, онѣ должны содержать небольшія количества нѣкоторыхъ веществъ, среди которыхъ наилучшій результатъ даетъ прибавленіе 1% окиси церія (стр. 535). Причина этого вліянія установлена не вполне достоверно; наиболее вѣроятно, что прибавленіе каталитически ускоряетъ горѣніе смеси изъ свѣтящаго газа и воздуха въ непосредственномъ соприкосновеніи съ скелетомъ окиси торія, благодаря чему получается соответственно болѣе высокая температура.

Склонность къ образованію комплексныхъ фтористыхъ солей (ср. стр. 686) уже сильно ослаблена у торія; фтористый торій представляетъ собой осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ плавиковой кислоты, т.-е. не наблюдается образованія торофтористоводородной кислоты. Однако, извѣстна все-таки соответствующая калийная соль, $K_2ThF_6 \cdot 4H_2O$, почти нерастворимый кристаллическій порошокъ.

Весьма замѣчательное свойство соединеній торія состоитъ въ томъ, что отъ нихъ исходятъ дѣйствія, которыя передаются черезъ твердыя вещества и характеризуются вліяніемъ на фотографическія пластинки, равно какъ измѣненіемъ электрическихъ свойствъ воздуха. Объ этомъ будетъ рѣчь при разсмотрѣніи урана, у котораго эти дѣйствія обнаружены въ видѣ болѣе сильной степени.

ГЛАВА СОРОКЪ ВТОРАЯ.

Уранъ, вольфрамъ и молибденъ.

Общія свѣдѣнія. Три названныхъ элемента въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ приближаются къ хрому, такъ что въ связи съ нимъ можно было бы рассмотреть и эти элементы. Однако, они безусловно принадлежатъ къ настоящему классу, такъ какъ образуютъ тиокислоты (между тѣмъ хромъ въ подномъ растворѣ совѣмъ не даетъ сѣрнистаго соединенія), поэтому оказалось целесообразно отдѣлить ихъ отъ хрома.

Элементы уранъ, вольфрамъ и молибденъ характеризуются тѣмъ, что ихъ самыя устойчивыя кислородныя соединенія имѣютъ составъ MeO_3 и являются ангидридами кислотъ. По общему правилу, кислотныя свойства элементовъ съ очень высокими соединительными вѣсомъ выражены наиболѣе слабо и ясно усиливаются съ уменьшеніемъ соединительнаго вѣса.

Все три элемента принадлежатъ къ менѣе часто встрѣчающимся, хотя ихъ можно назвать рѣдкими. Они представляютъ собой трудно-плавкіе металлы, которые хорошо сохраняются на воздухѣ, но въ чистомъ видѣ не нашли примененія.

Уранъ изъ всѣхъ извѣстныхъ элементовъ имѣетъ высшій соединительный вѣсъ, именно $U=239,5$.

Уранъ былъ открытъ Клапротомъ. Съ металлическимъ ураномъ произошло то же самое, что и съ ванадіемъ; за металлъ принята была мѣдно-красная двуокись, легко получающаяся при восстановленіи высшихъ кислородныхъ соединеній. Дѣйствительно, послѣ уранъ былъ полученъ дѣйствіемъ натрія на хлористое соединеніе; это—бѣлый, трудно-плавкій металлъ, который довольно легко растворяется въ разведенныхъ кислотахъ и въ ряду напряженія стоитъ приблизительно около кадмія.

Уранъ образуетъ цѣлый рядъ различныхъ степеней соединенія, въ которыхъ элементъ является трех- и до восьмизначнаго. Наиболѣе известны и наиболѣе важны соединенія четырех- и шестизначнаго типа.

Окисленіемъ изъ природныхъ урановыхъ соединеній добываются соли уранила, т. е. двухзначнаго катиона UO_2^{++} . Нормальный гидратъ окиси шестизначнаго урана $U(OH)_6$ имѣетъ какъ кислыя, такъ и щелочныя свойства. Послѣднія недостаточно сильно выражены, такъ что не все шесть гидроксильныхъ способны замѣщаться кислотными остатками, но замѣщаются только два изъ нихъ. Следовательно, въ соляхъ находится двухзначный катионъ $U(OH)_4^{++}$ или ангидридъ его UO_2^{++} , т. е. уранилъ, который образуетъ соли, какъ всякій другой катионъ.

* Въ этомъ существованіи „кислородсодержащаго металла“ видѣли нѣчто странное и необыкновенное; однако, оно становится понятнымъ съ той точки зрѣнія, что въ многозначныхъ кислотахъ и основаніяхъ замѣщеніе водорода- и гидроксила-іона происходитъ тѣмъ труднѣе, чѣмъ дальше оно идетъ впередъ. Фосфорная кислота въ водномъ растворѣ относится, главнымъ образомъ, какъ двухосновная кислота и образуетъ соли аниона PO_4H^{--} , потому что соли аниона PO_4^{--} испыты-

вають євншкотьмь сильнѣй гидролизъ, а потому не могутъ существовать въ значительномъ количествѣ; точно также и гидролизъ урановыхъ солей, отвѣчающихъ высшимъ катионамъ $U(OH)_3^{+++}$, $U(OH)_2^{++++}$ и т. д., выраженъ настолько сильно, что нельзя замѣтить этихъ солей. Однако, уже второй катионъ $U(OH)_4^{++}$ гидролизуется въ такой степени, что его соли имѣють ясно кислую реакцію.

Ураниль-ионъ UO_2^{++} — ярко желтаго цвѣта съ зеленой флуоресценціей и въ спектроскопѣ обнаруживаетъ рядъ опредѣленныхъ полосъ поглощенія. Изъ солей наиболѣе извѣстенъ нитратъ, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, желтые кристаллы, флуоресцирующіе зелеными лучами; легко растворяется въ водѣ и служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія другихъ урановыхъ соединений.

При дѣйствіи растворимыхъ оснований изъ нитрата образуется желтый осадокъ, который, въ сущности, состоитъ изъ гидрата окиси уранила $UO_2(OH)_2$, соответственнѣ $U(OH)_3$, но при этомъ содержитъ всегда немного основанія въ формѣ соли урановой кислоты. При выпариваніи раствора азотнокислаго уранила въ алкоголь (алкоголь служитъ для разложенія іона NO_3^+) получается желтый порошокъ, не содержащій щелочи, состава $UO_2(OH)_2$. Другіе способы полученія даютъ $U(OH)_4$. Этотъ гидратъ окиси уранила растворяется въ кислотахъ и образуетъ соответствующія, иногда комплексныя, соли уранила.

Ураниль обнаруживаетъ склонность образовывать комплексныя соединения; такіе комплексы получаются почти со всѣми органическими кислотами. Среди нихъ интересна щавелевокислая соль, очень чувствительная къ свѣту и на солнцѣ бурно выдѣляющая газъ. При этомъ не происходитъ никакого-либо окисленія щавелевой кислоты съ возстановленіемъ уранила, но выдѣляющійся газъ представляетъ смѣсь окиси и двуокиси углерода и одновременно получается осадокъ гидрата окиси уранила. Следовательно, щавелевая кислота претерпѣваетъ на свѣту то же самое разложеніе, какъ и при нагреваніи съ отнятіемъ воды (стр. 396), а уранъ дѣйствуетъ каталитически. Подобныя разложенія испытываютъ ураниловыя соли другихъ органическихъ кислотъ.

Съ фосфорной кислотой ураниль образуетъ соль, UO_2HPO_4 , нерастворимую въ уксуной кислотѣ, въ присутствіи же амміачныхъ солей — $UO_2(NH_4)PO_4$. Этимъ осажденіемъ пользуются для объемнаго опредѣленія фосфорной кислоты, прибавляя къ фосфорнокислому раствору уксунокислаго аммонія и уксуной кислоты, и приливаютъ растворъ азотнокислаго уранила извѣстнаго титра до тѣхъ поръ, пока капля раствора не дастъ краснаго окрашиванія съ желтой кровавой солью. Последнее зависитъ отъ желѣзистосинеродистаго уранила, который представляетъ собой интенсивный буро-красный осадокъ, нерастворимый въ разведенныхъ кислотахъ.

Далѣе, гидратъ окиси уранила можетъ дѣйствовать, какъ кислота, и образуетъ соли типа хромовой и двухромовой кислотъ. Первыя получаютъ накаливаніемъ на воздухѣ урановыхъ соединений съ щелочными солями, въ видѣ оранжевыхъ кристаллическихъ массъ, замѣтно нерастворимыхъ въ водѣ, но растворимыхъ въ кислотахъ. Вторыя выпадаютъ изъ растворовъ солей уранила отъ прибавленія избытка ще-

лочи. Осадки нерастворимы въ избыткѣ реактива. Изъ этихъ соединений имѣется въ продажѣ натровая соль $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ подъ названіемъ *урановой желти* и служитъ для окрашиванія стекла.

Урановое стекло—ярко-желтаго цвѣта и даетъ блестящую зеленую флуоресценцію; поэтому оно употребляется для приготовленія рюмокъ и т. п.

Подъ вліяніемъ восстановителей, напримѣръ, цинка, въ кислыхъ растворахъ соли уранила переходятъ въ соли четырехзначнаго ряда окиси урана. При этомъ растворы окрашиваются въ красивый зеленый цвѣтъ, цвѣтъ урала-іона U^{4+} . Лучше всего извѣстень сѣрникоислый уранъ, получающійся въ темно-зеленыхъ водныхъ кристаллахъ $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ при дѣйствіи свѣта на сѣрникоислый уранилъ съ сѣрною кислотой и алкоголемъ; винный спиртъ производитъ восстановленіе соединенія уранила въ соединеніе урала. Соль изоморфна съ сѣрникоислымъ торіемъ (стр. 689).

Щелочи осаждаютъ изъ растворовъ свѣтло-зеленый осадокъ гидрата окиси урана, $U(OH)_4$, который поглощаетъ на воздухѣ кислородъ и при этомъ сначала бурбѣтъ, затѣмъ становится желтымъ. Ангидридъ, двуокись урана, получается при накаливаніи соединеній урана въ токѣ водорода въ видѣ бурога порошка, при болѣе высокой температурѣ въ видѣ мѣдно-красной, съ металлическимъ блескомъ массы (стр. 691).

Встрѣчающаяся въ природѣ *урановая смоляная руда* состоитъ, въ сущности, изъ урановокислаго урана, $U(UO_4)_2$ или U_3O_8 . Этотъ минералъ чернаго цвѣта служитъ исходнымъ матеріаломъ для полученія другихъ соединеній урана. Въ такое соединеніе переходитъ и всякій другой окисель уранъ при накаливаніи на воздухѣ.

Хлористыя соединенія урана. Подобно тому, какъ и у ванадія, здѣсь неизвѣстна высшая степень соединенія, но извѣстны пятихлористый уранъ, получающійся вмѣстѣ съ четыреххлористымъ при накаливаніи двуокиси урана съ углемъ въ токѣ хлора; ихъ можно раздѣлить, пользуясь неодинаковой летучестью, потому что, какъ всегда, болѣе богатое хлоромъ соединеніе является болѣе летучимъ. Пятихлористый уранъ, UCl_5 ,—кристаллическое вещество бурога цвѣта, жадно растворяющееся въ водѣ и распадающееся на свободный хлоръ и четыреххлористый уранъ; послѣдній образуетъ темно-зеленые кристаллы, которые даютъ въ водѣ темно-зеленый растворъ; относительно его имѣется указаніе, что самъ по себѣ онъ не окисляется кислородомъ воздуха, но окисляется въ присутствіи желѣзныхъ солей. Но, видимо, здѣсь дѣло идетъ опять о каталитическомъ ускореніи.

Возстановляя четыреххлористый уранъ водородомъ, можно получить треххлористый уранъ, UCl_3 ; масса бурога цвѣта легко растворяется въ водѣ, изъ которой сейчасъ же выдѣляется водородъ и переходитъ въ основную соль четырехзначнаго урана. Свѣжій растворъ даетъ съ ѣдкимъ кали осадокъ трехгидроксильнаго гидрата бурога цвѣта, также очень быстро окисляющагося съ выдѣленіемъ водорода.

Сѣрнистыя соединенія. Соли уранила отъ сѣрнистаго аммонія даютъ бурый осадокъ UO_2S , который, впрочемъ, отчасти разлагается. Дѣло въ томъ, что уже вода отщепляетъ изъ сѣрнистаго соединенія

сѣроводородъ, который, отчасти возстановляя окисъ урана, переходитъ къ сѣру.

Урановые лучи. На уранѣ впервые было замѣчено одно свойство, которое, впрочемъ, оказалось скорѣе свойствомъ *урановой смоляной руды*, а не элемента урана, и которое состоитъ въ слѣдующемъ. Если положить калія-нибудь урановыя соединенія на фотографическую пластинку, покрытую черной бумагой, то пластинка измѣняется, какъ будто бы на нее подѣйствоваль свѣтъ, т.-е. ее можно проявить (стр. 436). Это вліяніе происходитъ также и черезъ тонкія пластинки слюды или стекла, но не черезъ толстыя металлическія пластинки.

Другое дѣйствіе, исходящее отъ урана и его соединеній, состоитъ въ томъ, что они сообщаютъ воздуху электропроводность. Въ помѣщеніи, въ которомъ воздухъ подвергался этому дѣйствію, электрометръ, въ остальномъ хорошо изолированный, теряетъ свой зарядъ.

Наконецъ, нѣкоторыя фосфоресцирующія вещества, именно платиновосинеродистый барій (см. ниже), начинаютъ свѣтиться, благодаря такому дѣйствію. Однако, для этого требуется сильное развитіе свойства, достижимое лишь въ немногихъ случаяхъ.

Такъ какъ, всѣ эти дѣйствія исходятъ отъ вещества при такихъ условіяхъ, при которыхъ исключается проявленіе ихъ путемъ выдѣленія обыкновенныхъ вещественныхъ составныхъ частей (пары и т. п.), то ихъ обозначили названіемъ *лучеиспусканіе* и говорятъ объ *урановыхъ лучахъ*. Однако, это названіе выражаетъ только часть всего явленія, потому что недостаетъ нѣкоторыхъ важныхъ свойствъ явленій лучеиспусканія.

Невѣроятно также, что это „лучеиспусканіе“ химически связано съ ураномъ. Изъ урановой смоляной руды были добыты еще другія вещества, которыя имѣютъ, въ сущности, свойства соединеній барія и соединеній висмута и у которыхъ новое свойство наблюдается въ весьма значительной степени. Однако, и здѣсь интенсивность свойства столь неодинакова, что получается впечатлѣніе, какъ будто носителемъ его является не само соответствующее вещество, но въ незначительныхъ количествахъ присутствующій спутникъ, не выдѣленный еще въ чистомъ состояніи. Поэтому названія, данныя этимъ веществамъ, радій и полоній, не обозначаютъ опредѣленныхъ химическихъ элементовъ.

Дѣйствія, о которыхъ здѣсь идетъ рѣчь, можно характеризовать такимъ образомъ, что названныя вещества испускаютъ энергію, превращаемую тамъ, гдѣ это возможно, въ другія формы, химическую или оптическую, и, можетъ быть, электрическую, которая на своемъ пути можетъ проникать черезъ преграды, непроницаемыя для вещества въ обыкновенномъ смыслѣ. Видимую неисчерпаемость этихъ источниковъ энергіи можно было бы объяснить тѣмъ, что испускаемые количества энергіи весьма незначительны, такъ что замѣтнаго уменьшенія наличнаго запаса не должно наступать; съ другой стороны, фактически у дѣятельныхъ препаратовъ появляются признаки такихъ уменьшеній.

Переносится ли при этихъ процессахъ только энергія, или же съ перемѣщеніемъ энергіи совершается перемѣщеніе вещества, это также пока не удастся рѣшить. Несомнѣнно только одно, что если дѣло

идеть о перемѣщеніи вещества, то оно касается гораздо меньшихъ количествъ, чѣмъ тѣ, которыя мы привыкли до сихъ поръ измѣрять.

Вольфрамъ. Элементъ былъ открытъ въ 1781 году Шееле. Металлическій вольфрамъ можетъ быть полученъ восстановленіемъ его окисла подородомъ или углемъ; это — сѣрый, весьма трудноплавкій, твердый металлъ, плотность котораго 16. Благодаря названнымъ двумъ свойствамъ, онъ былъ бы очень пригоденъ для пушекъ, если бы его трудноплавкость не составляла затрудненія для обработки. Онъ находитъ техническое примѣненіе, какъ примѣсъ къ стали (вольфрамовая сталь). Соединительный вѣсъ его $W = 184$.

Вольфрамъ даетъ разнообразныя соединенія двух- и до шести-значнаго типа. Низшія степени имѣютъ основныя свойства; высшее кислородное соединеніе — вполне опредѣленный кислотный ангидридъ, самый устойчивый изъ всѣхъ степеней окисленія.

Тріокись молибдена, ангидридъ вольфрамовой кислоты, WO_3 , получается изъ ея солей, отчасти встрѣчающихся въ природѣ, дѣйствіемъ кислоты въ видѣ желтаго порошка, очень мало растворимаго въ водѣ, напротивъ, легко растворимаго въ щелочахъ. Смотря по температурѣ, при которой происходитъ осажденіе, получается ангидридъ (при нагреваніи) или гидраты $WO(OH)_4$ и $WO_2(OH)_2$.

Раствореніемъ ангидрида или гидрата въ ѣдкомъ кали или натрѣ (точно вычисленное количество) и выпариваніемъ до кристаллизаціи получаютъ нормальныя соли вольфрамовой кислоты, K_2WO_4 и Na_2WO_4 , въ видѣ водныхъ кристалловъ. Между тѣмъ онѣ чрезвычайно легко переходятъ въ соли болѣе сложнаго состава, потому что вольфрамовая кислота образуетъ конденсированныя кислоты, которыя отчасти кристаллизуются съ нормальными солями въ двойныя соли. Нормальныя соли встрѣчаются въ природѣ и образуютъ вольфрамовыя руды. Железное соединеніе $FeWO_4$ называется *вольфрамомъ*, кальціевое — *шеелитомъ*, свинцовая соль — *желтой вольфрамовой рудой*.

При кипяченіи раствора щелочной соли вольфрамовой кислоты съ избыткомъ ангидрида, большія количества его растворяются и образуются соли *метавольфрамовой кислоты* $M_2W_4O_{13}$, въ которыхъ имѣется весьма устойчивая, конденсированная вольфрамовая кислота $H_2W_4O_{13}$, по реакціямъ совершенно непохожая на обыкновенную; въ особенности ея растворенныя соли не осаждаются кислотами. Изъ трудно растворимой соли барія съ помощью сѣрной кислоты получается растворъ метавольфрамовой кислоты, а изъ него выпариваніемъ можно получить кислоту въ желтыхъ, крайне легко растворимыхъ кристаллахъ.

Отъ метавольфрамовой кислоты отличается такъ-называемая коллоидальная вольфрамовая кислота, которая получается при діализѣ раствора нормальной соли, осажденнаго небольшимъ количествомъ соляной кислоты. Жидкость высыхаетъ въ клеобразную массу, которая снова растворяется въ водѣ, давая клейкую жидкость, не имѣющую кислотной реакціи, но и неосаждаемую изъ раствора солями или другими веществами, какъ это бываетъ у коллоидовъ. Растворъ даетъ также замѣтное пониженіе точки замерзанія, указывающее на (сомнительную) формулу $H_2W_3O_{10}$.

Кромѣ указанныхъ разнообразій, у вольфрамовой кислоты наблюдается еще чрезвычайно легкое образование различныхъ комплексныхъ кислотъ съ другими кислотами. Наиболѣе подробно изслѣдованы соединенія съ кремневой кислотой; затѣмъ бываютъ комплексы съ фосфорной и мышьяковой кислотой, ванадиевой, іодноватой, борной и т. д. Составъ ихъ выражается однимъ соединительнымъ вѣсомъ какой-нибудь изъ этихъ кислотъ плюсъ определенное, обыкновенно большее, число соединительныхъ вѣсовъ $W O_3$; при этомъ основность другихъ кислотъ сохраняется безъ измѣненія, только образующіеся комплексныя кислоты большей частью оказываются болѣе сильными, нежели ея составныя части. Описание отдѣльныхъ соединений завело бы насъ слишкомъ далеко.

При дѣйствіи цинка къ соли вольфрамовой кислоты въ кислотомъ растворѣ жидкость окрашивается въ темно-синій цвѣтъ, а при дальнѣйшемъ возстановленіи—въ бурый. Въ такомъ случаѣ образуется четырехзначный іонъ W^{+++} , который окислителями очень легко превращается опять въ вольфрамовую кислоту.

Отъ слабого возстановленія $Na_2 W O_4$ (сплавленіе съ оловомъ) получаютъ весьма разнообразныя соединенія общей формулы $Na_n(W O_3)_n$; всѣ они имѣютъ красивый металлическій блескъ и различные цвѣта, смотря по содержанію вольфрама, проводятъ электричество, какъ металлы, и чрезвычайно устойчивы къ водѣ, кислотамъ и основаніямъ. Эти соединенія примѣняются въ качествѣ „вольфрамовой бронзы“.

Хлористыя соединенія вольфрама. Изъ металлическаго вольфрама, при тщательномъ устраниніи кислорода, нагреваніемъ въ токѣ хлора получается шестихлористый вольфрамъ $W Cl_6$, темно-фіолетовые кристаллы (точка плавленія 275° и точка кипѣнія 347°). Паръ содержитъ немного свободного хлора, такъ что при повторной перегонкѣ образуется съ выдѣленіемъ хлора низшая стадія $W Cl_5$, темно-зеленые кристаллы (точка плавленія 248° и точка кипѣнія 276°). И это вещество легко отщепляетъ хлоръ и при перегонкѣ въ индифферентномъ газѣ оставляетъ четыреххлористый вольфрамъ, $W Cl_4$, нелетучую массу сѣро-бурого цвѣта. Возстановленіемъ, наиримѣръ, съ помощью водорода это соединеніе, въ концѣ-концовъ, переходитъ въ двуххлористый вольфрамъ $W Cl_2$ того же самаго вида, какъ и $W Cl_4$.

Помимо этихъ соединений, въ присутствіи кислорода и воды легко получаютъ хлорокиси вольфрама, именно два вещества: $W OCl_4$ и $W O_2 Cl_2$. Первое соединеніе даетъ длинныя, темно-красныя иглы (точка плавленія 210° и точка кипѣнія 228°); второе, аналогичное хлористому хромилу, является въ видѣ ярко-желтыхъ пластинокъ, точка плавленія которыхъ лежитъ выше температуры возгонки (около 270°); при дистилляціи оно легко распадается на $W OCl_4$ и $W O_3$. Оба указанныхъ соединенія энергично разлагаются водой на вольфрамовую и хлористоводородную кислоту.

Сѣрнистыя соединенія. Свойства давать кислоты обнаруживаются у вольфрама и въ его сѣрнистыхъ соединеніяхъ, такъ какъ они даютъ вольфрамовыя соли, въ которыхъ кислородъ вольфрамовой кислоты постепенно замѣняется сѣрой.

При пропускании сероводорода в раствор какой-нибудь щелочной соли вольфрамовой кислоты получается соответствующая тиосоли M_2WS_4 , только при избытке щелочного сульфидрата. Если избытка, то при разжижении водой серы тиокислоты постепенно вытесняется кислородом, причем выделяется сероводород. Ион WS_4^{2-} — желтого цвета, при замещении же серы кислородом цвет соответственно становится бледнее.

Тиовольфрамовые соли с кислотами осаждают сернистый вольфрам и выделяют сероводород, потому что первичный продукт, тиокислота, как обыкновенно, распадается на составные части. Так образуется трехсернистый вольфрам, в виде бурого аморфного осадка, дающего в воде коллоидальный раствор.

Из вольфрама и серы при высокой температуре получается низшее сернистое соединение WS_2 , очень прочные пластинки серого цвета, напоминающего графит.

Молибденъ. Химический характер молибдена, как и вольфрама, был установлен Шееле, хотя самый металл был получен лишь позднее.

Молибденъ весьма похож на родственные ему элементы в смысле разнообразия своих соединений, так как может являться от двух- и до шестизначного; здесь также наиболее устойчивыми оказываются соединения шестизначного типа. Соединительный вес молибдена — $Mo = 96,0$.

Металлический молибденъ получается восстановлением окиси в токе водорода, в виде белого, весьма тугоплавкого металла, который, поглощая углеродъ, приобретает большую плавкость и твердость. Разведенные кислоты на него не действуют, азотная — окисляет; в ряду напряжений стоит, по видимому, около свинца.

Триокись молибдена добывается в сыром виде обжиганием природного сернистого молибдена и растворением в аммиакъ, а повторным обжиганием получается в чистом виде. Это — белое вещество, при нагревании желтеет, при красном калении плавится и улетучивается. Водородом и углемъ легко восстанавливается до металла.

Триокись молибдена есть ангидридъ ряда кислот, которые состоят из ангидрида и элементов воды в изменяющихся отношениях. Между тем как у вольфрамовой кислоты, по крайней мере, мета-кислота признана, как весьма характерная и устойчивая форма, здесь неизвестно ни одного из таких соединений, но, по видимому, различные полимолибденовые кислоты быстро и легко переходят друг в друга. Чаще всего оказываются соединения тримолибденовой кислоты, $H_2Mo_3O_{16}$.

Образование комплексных кислот здесь выражается совершенно особенным образом и триокись молибдена, по видимому, почти со всеми другими кислотами может давать такие соединения. Дело в том, что чистая триокись молибдена и ее гидраты очень мало растворимы в чистой воде, тогда как в свободных кислотах они растворяются в большом количестве; поэтому молибденовые соли при осаждении избытком кислот не дают осадков молибденовой кислоты. Изъ

этих комплексных соединений наиболее известна фосфорномолибденовая кислота $H_2PO_4 \cdot 10MoO_3$; кроме того, бывают такие соединения еще с 11 и 12 MoO_3 , имѣющія совершенно одинаковыя свойства.

Весьма трудно растворимая аммиачная соль этихъ кислотъ получается при подогрѣваніи кислаго раствора аммиачно-молибденовой соли съ жидкостями, содержащими фосфорную кислоту. Сначала жидкость окрашивается въ желтый цвѣтъ, а затѣмъ выдѣляетъ желтый осадокъ фосфорно-молибденовокислаго аммоніа. Какъ иногда бываетъ при образованіи комплексныхъ соединений, реакція совершается не моментально, но требуетъ довольно продолжительнаго времени.

* Такъ, какъ осажденіе происходитъ въ кисломъ растворѣ и отъ очень малаго количества фосфорной кислоты получается очень много осадка, то этой реакціей пользуются при анализѣ для открытія фосфорной кислоты. Слѣдуетъ только обращать вниманіе на то, чтобы молибденовая кислота была въ избыткѣ, такъ какъ иначе образуются растворимыя соединенія.

Свободную фосфорномолибденовую кислоту можно получить изъ аммиачной соли, если нагрѣвать ее съ царской водкой, отчего аммиакъ разлагается съ выдѣленіемъ азота. Выпаренный растворъ даетъ красивые кристаллы свободной кислоты; она можетъ быть получена также нагрѣваніемъ молибденовой и фосфорной кислотъ въ требуемыхъ отношеніяхъ. Пиро и метафосфорная кислоты не даютъ такихъ соединеній. Свободная кислота—желтаго цвѣта, весьма легко растворима въ водѣ и даетъ осадки съ органическими „алкалоидами“ (основныя производныя аммиака, встрѣчающіяся въ растеніяхъ и имѣющія большей частью сильное физиологическое дѣйствіе); поэтому ее употребляютъ, какъ реактивъ на алкалоиды.

Низшія кислородныя соединенія. Если внести цинкъ въ кислый растворъ молибденовой кислоты, то сначала жидкость окрашивается въ синій цвѣтъ и при дальнѣйшемъ возстановленіи переходитъ черезъ всѣ цвѣта до бурога. Тогда въ жидкости оказывается соль окиси молибдена Mo_2O_3 . При очень энергичномъ возстановленіи можно пойти еще дальше, однако, полученный такимъ образомъ растворъ крайне легко окисляется.

Изъ тріокиси молибдена при красномъ каленіи въ тонкѣ водорода образуется черный порошокъ, окись молибдена Mo_2O_3 . Если только немного понизитъ температуру, то получается двуокись MoO_2 , кристаллическая масса отъ фіолетоваго и до мѣднаго цвѣта. Между этимъ соединеніемъ и тріокисью лежатъ легко образующіяся синія соединенія, имѣющія различный составъ, такъ что его нельзя было бы опредѣлить съ достаточной точностью.

Хлористыя соединенія молибдена. Соединеніе, отнѣчающее тріокиси, неизвѣстно; высшимъ хлористымъ соединеніемъ является пятихлористый молибденъ, $MoCl_5$; онъ образуется при слабомъ нагрѣваніи металла въ хлорѣ въ видѣ темно-краснаго пара, сгущающагося въ жидкость съ точкой кипѣнія 268° , которая застываетъ при 194° въ темно-зеленые кристаллы. Пятихлористый молибденъ реагируетъ съ водой очень энергично и даетъ синій растворъ, который со щелочью образуетъ бурый осадокъ $Mo(OH)_4$, а въ растворѣ остается соль молибденовой кислоты.

Пятихлористый молибденъ при осторожномъ нагреваніи въ токъ водорода переходитъ въ треххлористый молибденъ, массу, весьма похожую на красный фосфоръ. При болѣе сильномъ нагреваніи она распадается на трудно летучій $MoCl_2$, который остается, и $MoCl_4$, который улетучивается. $MoCl_2$ —желтая, некристаллическая масса, $MoCl_4$ —бурый порошокъ. Всѣ хлористыя соединенія молибдена энергично реагируютъ съ водой.

Кромѣ хлористыхъ соединеній, молибденъ даетъ хлорокисл., отчасти очень легко образующіяся. Соединеніе MoO_2Cl_2 желто-бѣлаго цвѣта получается съ нагреваніемъ смѣси MoO_3 и угля въ токъ хлора; вмѣстѣ съ тѣмъ образуется еще фіолетовое соединеніе MoO_3Cl_6 и зеленое $MoOCl_4$, которыя по мѣрѣ увеличенія содержанія Cl становятся болѣе летучими; послѣднее изъ нихъ улетучивается уже при 100° .

MoO_3 очень легко улетучивается въ токъ хлористаго водорода при 150° — 200° ; это основывается на образованіи соединенія $H_2MoO_3Cl_2 = MoO_3 + 2HCl$. Молибденовокислыя соли также разлагаются сполна, причемъ молибденовая кислота удаляется, а металлъ соли остается въ видѣ хлористаго.

Сѣрнистыя соединенія. Въ природѣ встрѣчается соединеніе MoS_2 , молибденовый блескъ. Это сѣро-черное вещество, похожее на графитъ, служитъ исходнымъ пунктомъ для полученія другихъ молибденовыхъ соединеній.

Если сѣроводородъ пропускать въ щелочныя соли молибденовой кислоты, то жидкость окрашивается въ интенсивный красно-бурый цвѣтъ и содержитъ соответствующую *тримолибденовую соль*. У тиосолей здѣсь наблюдается такое же разнообразіе, какъ у солей молибденовой кислоты; это зависитъ отъ отношенія между кислотой и основаніемъ, такъ что описаніе отдѣльныхъ соединеній завело бы насъ слишкомъ далеко. При осажденіи растворовъ какой-нибудь кислотой получается съ выдѣленіемъ H_2S осадокъ трехсѣрнистаго молибдена—красно-бурое вещество, которое даетъ съ водой коллоидальный растворъ.

ГЛАВА СОРОКЪ ТРЕТЬЯ.

Золото и платиновые металлы.

Общая свѣдѣнія. Разсматриваемыя въ этой главѣ металлы образуютъ вмѣстѣ съ серебромъ группу благородныхъ металловъ. Подъ этимъ названіемъ понимаютъ такіе металлы, которые ни при низкой, ни при высокой температурѣ не соединяются съ кислородомъ воздуха, а также и другими химическими воздѣйствіями лишь съ трудомъ могутъ быть переведены въ соединенія. Другими словами, это—элементы, которые въ металлическомъ состояніи заключаютъ въ себѣ гораздо меньше свободной энергіи, чѣмъ ихъ соединенія.

Такому положенію, понятнo, нельзя придавать вполне общаго значенія, потому что отъ природы соединеній зависитъ, какое различіе

существует между ихъ свободной энергіей и энергіей составныхъ частей. Въ самомъ дѣлѣ, мы видимъ, что по отношенію къ нѣкоторымъ реактивамъ благородные металлы ведутъ себя, какъ неблагородные, т.-е. самопроизвольно переходятъ въ соединенія. Дѣятельными по отношенію къ благороднымъ металламъ реактивами являются именно такіе, съ помощью которыхъ металлы переходятъ въ комплексныя соединенія.

Изъ металловъ, соединенныхъ въ этой главѣ, золото занимаетъ довольно обособленное положеніе, тогда какъ шесть платиновыхъ металловъ образуютъ стройную группу изъ трехъ паръ. Последнее видно на прилагаемой таблицѣ, гдѣ рядомъ указаны элементы особенно походятъ другъ на друга, причемъ химическое сходство распределяется соотвѣтственно величинамъ соединительныхъ вѣсовъ:

Палладій	106	Платина	194,8
Родій	103,0	Иридій	193,0
Рутеній	101,7	Осмій	191.

Золото. Въ природѣ элементъ золото встрѣчается почти исключительно въ металлическомъ состояніи; благодаря необыкновеннымъ свойствамъ и несмотря на большую рѣдкость, золото слѣдуетъ считать металломъ, наиболѣе давно извѣстнымъ и раньше всѣхъ другихъ нашимъ примѣненіе.

Золото — блестящій желтый металлъ, плотность котораго 19,3 и точка плавленія 1035°. На воздухѣ при всѣхъ температурахъ оно не измѣняется; влажность также не оказываетъ вліянія на его блескъ. Благодаря своей инертности и рѣдкому выхожденію, золото издавна служило какъ средство для того, чтобы фиксировать и сохранять стоимость. Въ настоящее время оно положено въ большинствѣ государствъ въ основу монетнаго дѣла.

Разведенныя и концентрированныя кислоты не дѣйствуютъ на золото, такъ что при обработкѣ металловъ, содержащихъ золото, азотной или одинаково дѣйствующей концентрированной серной кислоты оно остается въ видѣ бурого порошка. Напротивъ, золото довольно легко растворяется въ хлорной водѣ и другихъ жидкостяхъ, выделяющихъ свободный хлоръ. Смѣсь азотной и соляной кислоты обладаетъ послѣднимъ свойствомъ (стр. 325) и служитъ подъ названіемъ „царской водки“ (такъ какъ растворяетъ царя металловъ) для полученія соединеній золота.

Изъ механическихъ свойствъ золота первое мѣсто занимаетъ его мягкость, которая позволяетъ готовить вальцованіемъ и ковaniemъ чрезвычайно тонкіе листочки. Такіе листочки пропускаютъ зеленый свѣтъ. Еще болѣе тонкіе слои получаютъ химическимъ осажденіемъ изъ растворовъ. Тонко раздробленное золото, какимъ, напримѣръ, оно возстановляется на кожѣ, смоченной растворомъ золота, имѣетъ красно-фіолетонный цвѣтъ. Этимъ явленіемъ пользуются въ фотографіи для того, чтобы сообщить извѣстный буро-фіолетовый тонъ изображеніямъ позитивнаго процесса (стр. 641), состоящимъ изъ бурого, тонко раздробленнаго серебра. Для этой цѣли изображенія обрабатываютъ очень слабымъ нейтральнымъ или щелочнымъ растворомъ золота, причемъ золото

выдѣляется металлическимъ серебромъ изображенія, а серебро переходитъ въ соответствующее соединеніе.

Золото, выдѣлившееся въ жидкостяхъ въ состояніи очень тонкаго осадка, въ проходящемъ свѣтѣ кажется синимъ, тогда какъ падающій свѣтъ оно разсѣиваетъ съ бурой окраской. Между тѣмъ, если выдѣленіе происходитъ въ очень разведенной формѣ, то получаютъ пурпурно-красные растворы коллоидальнаго золота, которые осаждаются солями и обнаруживаютъ общія свойства коллоидальныхъ растворовъ.

* Простейшій способъ получать такіе растворы состоитъ въ томъ, что въ водѣ, содержащей слѣды щелочи, заставляютъ проходить катодную дугу между электродами изъ золота.

Золото растворяется въ жидкомъ стеклѣ въ коллоидальномъ состояніи и даетъ красивое рубинового цвѣта стекло. Наконецъ, данно извѣстенъ и примѣняется для окрашиванія фарфора твердый растворъ коллоидальнаго золота въ оловянной кислотѣ, именно кассіевъ пурпуръ, который получается осажденіемъ растворовъ золота хлористымъ оловомъ.

Соединительный вѣсъ золота $Au=197,2$.

Соединенія золота. Относительно іоновъ золота достаточныхъ свѣдѣній еще не имѣется. Извѣстно только, что золото является одно- и трехзначнымъ; въ растворахъ трехзначныхъ соединеній можно допустить трехзначный золото-іонъ Au^{+++} (однозначныя соединенія замѣтно нерастворимы въ водѣ); однако, неизвѣстно, въ какомъ отношеніи въ этихъ растворахъ находится іонъ Au^{+++} съ другими комплексными іонами, которые золото даетъ легко и въ разнообразной формѣ.

Наиболѣе извѣстное соединеніе, хлорное золото, образуется при раствореніи золота въ царской водкѣ. Получается желтый растворъ, отъ котораго при осторожномъ выпариваніи остается комплексная кислота $HAuCl_4$ въ желтыхъ, легко растворимыхъ кристаллахъ. Если нагревать немного сильнѣе, то хлористый водородъ выдѣляется и остается треххлористое золото, $AuCl_3$, — бурая, также легко растворимая кристаллическая масса. Водный растворъ $AuCl_3$ имѣетъ кислую реакцію и содержитъ золото въ видѣ комплекснаго аніона, состава $AuOCl^{+}_2$, такъ какъ хлорное золото даетъ съ водой-растворителемъ соединеніе H_2AuOCl_2 , которое отчасти распадается на свои іоны. Однако, повидимому, далеко не все растворенное хлорное золото испытываетъ это превращеніе.

Гораздо лучше характеризуется кислота $HAuCl_4$; извѣстно большее число хорошо кристаллизующихся солей этой кислоты, которыя обыкновенно называютъ „двойными солями хлорнаго золота“. Онѣ получаютъ при дѣйствіи раствора $HAuCl_4$ на всякія соли соответствующаго основанія, лучше всего на хлориды; такія соли служатъ иногда для характеристики органическихъ основаній ¹⁾.

Изъ солей кислоты $HAuCl_4$ можно указать калийную соль, которая, смотря по условіямъ, кристаллизуется съ различнымъ содержаніемъ воды (надъ свѣрной кислотой въ безводныхъ кристаллахъ), затѣмъ на-

¹⁾ Соли съ органическими основаніями называются хлорауратами, поэтому $HAuCl_4$ можно называть хлорауроводородной кислотой. Пер.

тровую соль $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$, которая применяется въ фотографіи (стр. 700) подъ названіемъ „золотой соли“.

Какъ хлорное золото $AuCl_3$, такъ и кислота $HAuCl_4$ разлагаются сильными основаниями, и получается желто-бурый осадокъ (не чистаго) гидрата окиси золота, $Au(HO)_3$, растворимый въ избыткѣ основанія, такъ какъ гидратъ окиси имѣетъ слабокислыя свойства; образующаяся при такихъ условіяхъ золотокаліевая соль, $KAuO_2$, можетъ быть получена также въ твердомъ видѣ; ярко окрашенная соль очень легко выдѣляетъ металлическое золото подъ вліяніемъ пыли и т. п.

Осажденіемъ хлорнаго золота баритомъ получается трудно растворимая золотобаріевая соль, которая при дѣйствіи разведенной азотной кислоты даетъ остатокъ довольно чистаго гидрата окиси золота; этотъ гидратъ не растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, но растворяется въ концентрированной азотной кислотѣ, съ которой образуетъ комплексную кислоту, аналогично $HAuCl_4$. Поэтому гидратъ окиси золота слѣдуетъ разсматривать, въ сущности, какъ кислотный гидратъ.

Различныя возстаховители, напримѣръ, соли закиси желѣза, сѣрнистая кислота, павелевая кислота и т. д., выдѣляютъ металлическое золото изъ его растворовъ, которое, смотря по условіямъ опыта, является въ видѣ желтаго, металлически-блестящаго осадка или въ видѣ бурого порошка. Начало выдѣленія всегда можно узнать по синему окрашиванію раствора въ проходящемъ свѣтѣ.

Хлористое золото. Осторожнымъ нагреваніемъ хлорнаго золота на 180° получаютъ соединеніе $AuCl$ по уравненію: $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$. Это—желто-блѣдный порошокъ; въ водѣ не растворяется, но превращается по уравненію $3AuCl = AuCl_3 + 2Au$, т.-е. въ хлорное и металлическое золото. Хлористое золото образуетъ съ хлористыми щелочами комплексныя соли, которыя можно производить отъ кислоты $HAuCl_4$. Они получаютъ осторожнымъ нагреваніемъ соответствующихъ соединеній окиси золота; однако, такія соли при раствореніи въ водѣ претерпѣваютъ такое же разложеніе, какъ и хлористое золото.

Сѣрнистыя соединенія. Благодаря возстаховляющимъ дѣйствіямъ сѣроводорода, легче приготовить сѣрнистыя соединенія однозначнаго ряда, чѣмъ трохзначнаго. Односѣрнистое золото, Au_2S (въ смѣси съ сѣрой), получается при пропусканіи сѣроводорода въ кипящій растворъ хлорнаго золота. Это—темный осадокъ, въ чистой водѣ дающій коллоидальный растворъ бураго цвѣта. Растворъ не обнаруживаетъ реакцій сѣрнистаго соединенія, т.-е. почти не содержитъ іоновъ.

Съ сѣрнистыми щелочами Au_2S даетъ тиосоли по формулѣ MAu_2S , растворимы въ водѣ, но на воздухѣ быстро разлагающіяся вслѣдствіе окисленія. Поэтому сплавленіемъ съ сѣрнистыми щелочами золото (образуются указанныя соединенія) можетъ быть переведено въ растворъ. Кислоты сейчасъ же разлагаютъ такіе растворы.

При дѣйствіи сѣроводорода на холоду изъ раствора хлорнаго золота выдѣляется трудно растворимое соединеніе золота, состава AuS или Au_2S_2 . Это—черная аморфная масса, при нагреваніи распадающаяся на сѣру и золото и нерастворимая въ кислотахъ; послѣ обработки щелочными калиемъ, а затѣмъ водою она можетъ быть переведена въ кол-

ловдальный растворъ. Указанный осадокъ растворяется въ желтомъ сѣрнистомъ аммоніи (но не въ безцвѣтномъ), причемъ даетъ тѣоуратъ аммоніа NH_4AuS_2 .

Комплексныя соединенія золота. Какъ оказывается по описанію простѣйшихъ соединеній золота, солеобразныя производныя золота большей частью уже имѣютъ комплексный характеръ, т.-е. золото въ нихъ не является элементарнымъ іономъ. Кромѣ нихъ, существуетъ еще много другихъ комплексныхъ соединеній золота; особенно легко образуются комплексы съ ціаномъ и сѣрой.

Соединенія золота большей частью легко растворяются въ ціанистомъ калии и даютъ, главнымъ образомъ, два ряда солей, одно- и двузначнаго ряда. Первые производятся отъ аніона $Au(CN)_2^-$, который отыѣчаетъ іону синеродистаго серебра, и получаютъ при раствореніи соединеній Au^+ -іона въ ціанистыхъ щелочахъ. Соединенія второго ряда являются солями аніона $Au(CN)_4^-$ и получаютъ изъ соединеній Au^{3+} и ціанистыхъ щелочей; послѣднія лучше изучены и болѣе важны. Въ обоихъ случаяхъ не удается выдѣлить свободныхъ кислотъ, но извѣстенъ рядъ солей. Соли — безцвѣтны; онѣ не даютъ обыкновенныхъ реакцій золота, особенно же далеко не такъ легко восстанавливаются, какъ простѣйшія соли золота.

Калийная соль $KAu(CN)_4$ кристаллизуется съ $1\frac{1}{2}H_2O$ въ безцвѣтныхъ, легко растворимыхъ таблѣчкахъ и имѣетъ двустороннее техническое примѣненіе. Съ одной стороны, она служитъ для гальваническаго золоченія другихъ металловъ. Въ этомъ случаѣ она имѣетъ тѣ же преимущества, какъ и соответствующая серебряная соль для серебрянія. Обыкновенно соль отдѣльно не готовится, но электролизуютъ между золотыми электродами ціанистый калий до тѣхъ поръ, пока не образуется въ ваннѣ достаточнаго количества комплексной соли золота. На анодѣ выдѣляющійся ціанъ сейчасъ же соединяется съ золотомъ въ ціанистое золото, которое растворяется въ избыткѣ ціанистаго калия, образуя $KAu(CN)_4$. вмѣстѣ съ тѣмъ на катодѣ выдѣляется водородъ и получается ѣдкое кали, которое нейтрализуютъ прибавленіемъ кислоты.

Другое важное примѣненіе состоитъ въ томъ, что металлическое золото растворяется въ слабомъ растворѣ ціанистаго калия при содѣйствіи кислорода воздуха, съ образованіемъ комплексной соли, по формулѣ: $2Au + 8KCN + 2O_2 + 4H_2O = 2KAu(CN)_4 + 6KOH + H_2O_2$. Какъ видно по формулѣ, вмѣстѣ съ солью золота образуются ѣдкое кали и перекись водорода. Ральше уже было упомянуто, что образованіе H_2O_2 при окисленіяхъ свободнымъ кислородомъ оказывается частымъ явленіемъ (стр. 156). Этой реакціей пользуются въ широкомъ масштабѣ для извлеченія золота изъ такихъ природныхъ находеній, гдѣ оно встрѣчается въ тонко издробленномъ состояніи, такъ что промывка и амальгамация не достигаютъ цѣли. Въ особенности такимъ путемъ добывается южно-африканское золото. Изъ растворовъ (нужно примѣнять очень разведенный ціанистый калий) золото обратно выдѣляется путемъ электролиза.

Такимъ образомъ, къ раствору ціанистаго калия золото относится, какъ неблагородный металлъ, такъ какъ при содѣйствіи кислорода воз-

духа оно растворяется, какъ, напримѣръ, мѣдь, въ соляной кислотѣ подъ вліяніемъ воздуха. Это основывается на томъ, что золото переходитъ въ комплексное соединеніе, въ которомъ концентрація элементарнаго золота-іона крайне незначительна. Раньше было уже указано на то, что чѣмъ меньше концентрація металлическаго іона въ получающемся растворѣ, тѣмъ въ большей степени металлъ относится къ такому реактиву, какъ неблагородный металлъ (стр. 647). Это примѣнимо не только къ электрическому состоянію, такъ какъ оно, въ сущности, является лишь выраженіемъ химическихъ свойствъ, но и сказывается поведеньемъ въ химическихъ процессахъ.

Эти отношенія вообще можно представлять въ слѣдующемъ видѣ. Какъ уже не разъ съ особеннымъ удареніемъ указывалось, всякое вещество обнаруживаетъ тѣмъ большую тенденцію къ своему образованию, чѣмъ меньше его концентрація тамъ, гдѣ оно могло бы образоваться. Слѣдовательно, при данныхъ условіяхъ необходимымъ образомъ будутъ возникать слѣды всякаго возможнаго соединенія. Теперь, благородные металлы—это такіе металлы, у которыхъ достаточно уже неизмѣримо малыхъ концентрацій ихъ іоновъ, чтобы уничтожить тенденцію къ дальнѣйшему образованию іоновъ. Поэтому золото оказывается нерастворимымъ въ обыкновенныхъ кислотахъ. Но если условія таковы, что и эти незначительныя количества іоновъ исчезаютъ изъ раствора, такъ какъ они идутъ на образованіе комплексныхъ іоновъ, то золото продолжаетъ переходить въ растворъ и притомъ до тѣхъ поръ, пока въ жидкости не установится потребная для равновѣсія концентрація золота-іона. Слѣдовательно, благородный металлъ можетъ являться неблагороднымъ только въ такихъ растворахъ, въ составныхъ частяхъ которыхъ онъ образуетъ комплексы, и притомъ тѣмъ неблагороднѣе, чѣмъ прочнѣе эти комплексы относительно металла-іона или чѣмъ меньше отщепляется металлъ-іонъ комплекса при данной абсолютной концентраціи. Опытъ вообще подтверждаетъ такое представленіе.

Въ этомъ же лежитъ объясненіе растворимости золота въ царской водкѣ, тогда какъ въ азотной кислотѣ оно не растворяется (или, вѣрнѣе, растворяется очень мало). Образующаяся хлорауроводородная кислота представляетъ собой относительно прочное комплексное соединеніе, въ растворѣ котораго концентрація золота-іона лишь очень мала, между тѣмъ какъ азотнокислый растворъ содержитъ больше золота-іона и менѣе устойчивъ. Слѣдовательно, царская водка растворяетъ золото не потому, чтобы она была болѣе сильнымъ окислителемъ, чѣмъ азотная кислота, но потому, что золото по отношенію къ царской водкѣ оказывается менѣе благороднымъ металломъ, чѣмъ по отношенію къ азотной кислотѣ. Еще менѣе благородно оно къ раствору цинистаго калия и свободному кислороду, которые по существу не представляютъ собой очень дѣятельныхъ окислителей.

Далѣе, золото образуетъ комплексныя соединенія съ веществами, въ составъ которыхъ входитъ сѣра. Мы уже указывали простыя тио-кислоты золота; теперь можно еще назвать комплексное соединеніе, которое золото даетъ съ сѣрноватистокислыми солями. При дѣйствіи раствора сѣрноватистокислаго натра на нейтральное хлорное золото по-

лучается соль состава $\text{Na}_2\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, которая осаждается из раствора виннымъ спиртомъ, имѣетъ сладкій вкусъ и не понижаетъ реакцій обыкновенныхъ солей золота; возможно приготовить соотвѣтствующую кислоту $\text{H}_2\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, если ея баріеву соль разложить разведенной сѣрной кислотой.

Эти соединенія играютъ роль въ фотографіи при полученіи „тоновъ“ на позитивныхъ серебряныхъ изображеніяхъ, такъ какъ они содержатся въ такъ-называемой фиксаціонной ваннѣ.

Металлургія золота. Такъ какъ громадное большинство мѣсторожденій золота содержитъ самородный металлъ, то долгое время добычаніе золота являлось механической, а не химической операцией. Золотой песокъ промывали струей воды, которая уносила болѣе легкія пески, оставляя тяжелыя зерна золота. Если золото находилось не въ песокѣ, а въ твердой породѣ (например, кварцѣ), то предварительно нужно было производить механическое дробленіе породы, если невыгодно было сплавлять ее цѣликомъ съ соотвѣтствующими флюсами; при этомъ золото, какъ самая тяжелая составная часть, уходило внизъ.

Впрочемъ, во многихъ случаяхъ золото встрѣчается въ столь тонко раздробленномъ состояніи, что при промывкѣ оно уносится водою. Въ такомъ случаѣ его можно извлечь амальгамацией ртутью, въ которой золото очень легко растворяется; ртуть получается обратно при перегонкѣ.

Наконецъ, еще болѣе тонко раздробленное золото извлекается очень слабымъ растворомъ цианистаго кали (стр. 703).

Для выдѣлки монеты и драгоцѣнныхъ вещей металлическое золото не примѣняется въ чистомъ видѣ, такъ какъ оно слишкомъ мягко; оно годится развѣ только въ лабораторіи для сплавленія съ ѣдкимъ кали, такъ какъ при высокой температурѣ гораздо устойчивѣ къ кали или натру, чѣмъ платина, а также серебро. Для обыкновеннаго примѣненія золото сплавляется съ другими металлами, большей частью съ мѣдью. Содержаніе золота въ монетномъ сплавѣ устанавливается правительствомъ; нѣмецкія золотыя монеты содержатъ 0,900 золота.

Платина. Изъ шести названныхъ на стр. 700 металловъ группы платины наиболѣе часто встрѣчающимся и наиболѣе важнымъ является платина. Подобно золоту, она находится въ самородномъ состояніи и добывается промывкой. Сырая „платиновая руда“ содержитъ всѣ шесть металловъ въ измѣняющихся количествахъ; поэтому приходится подвергать ее довольно сложному процессу раздѣленія, чтобы получить составныя части въ чистомъ видѣ.

Платина — сѣро-блѣдный металлъ, плотность котораго 21,4 и точка плавленія 1770° . При ярко-красномъ каленіи платина сваривается, можетъ вытягиваться въ тонкую проволоку и обладаетъ весьма значительной устойчивостью къ химическимъ воздѣйствіямъ. Въ особенности она замѣтно не растворяется чистыми кислотами; такъ, было указано раньше (стр. 280), что на нее не дѣйствуетъ даже кипящая сѣрная кислота. Платина растворяется царской водкой, однако, лишь довольно медленно. Точно такъ же она довольно хорошо выдерживаетъ дѣйствіе электролитическаго хлора. Напротивъ, она страдаетъ при красномъ каленіи отъ

фосфора, и не одинъ платиновый тигель, продырявился отъ прокаливанія фосфатовъ вместе съ углемъ. Затѣмъ платина измѣняется отъ сплавленнхъ фдкихъ кали и натра, тогда какъ углекислыя щелочи безопасно могутъ сплавляться въ платиновой посудѣ. При продолжительномъ погружаніи въ углеродомъ платина растворяетъ его и становится хрупкой; она смѣшивается съ легко возобновляющимися металлами и даетъ легкоплавкіе сплавы; поэтому такіе металлы нельзя прокаливать въ платиновой посудѣ. Къ фтористому водороду она относится индифферентно.

Указанныя свойства дѣлаютъ платину весьма цѣннымъ металломъ для лабораторіи и въ технику; въ настоящее время въ технической промышленности потребляется такая масса этого металла, что цѣна платины во много разъ возрасла сравнительно съ ея прежней стоимостью.

Въ лабораторіи платина находитъ самое разнообразное примѣненіе въ видѣ тиглей, чашекъ, проволоки и пластинокъ, именно для точныхъ анализовъ. Прежде въ технику ее употребляли для выпаривательныхъ котловъ на заводахъ сѣрной кислоты. Впрочемъ, и совершающійся сейчасъ переходъ въ производствѣ сѣрной кислоты на ангидридный процессъ (стр. 277) не освобождаетъ отъ платины, потому что и новый способъ пользуется ею, хотя и для другой цѣли. Равнымъ образомъ въ техническомъ электролизѣ во многихъ случаяхъ употребляются платиновые электроды.

Платина имѣетъ весьма широкое примѣненіе, благодаря тому, что ея коэффициентъ расширенія очень близко подходитъ къ коэффициенту расширенія стекла. Поэтому платиновые проволоки служатъ для герметическаго плаванія въ стекло электрическихъ проводовъ. Между тѣмъ какъ въ прежнее время это примѣнялось только въ научныхъ аппаратахъ, теперь очень много платины идетъ для изготовленія проводящихъ соединеній въ электрическихъ лампочкахъ накаливанія, которыя внутри должны быть освобождены отъ воздуха. Затѣмъ въ электротехникѣ много платины расходуется для обкладки электрическихъ контактовъ, такъ какъ платиновыя поверхности не окисляются отъ получающихся большей частью на нихъ искръ и сохраняютъ свою электропроводность.

Благодаря высокой точкѣ плавленія, платина не разжижается въ обыкновенныхъ печахъ и даже въ самой жаркой части бузеновскаго пламени. Напротивъ, она легко плавится въ пламени гремучаго газа (стр. 101), и этотъ приемъ въ широкихъ размѣрахъ примѣняется въ технику для плавленія платины; матеріаломъ для плавильныхъ тиглей служить обожженная известь.

Такъ какъ большинство соединеній платины разлагается уже ниже краснаго каленія и оставляетъ металлическую платину, то такимъ путемъ получается расплавленная тонко раздробленная масса, *губчатая платина*. Въ этой формѣ платина обнаруживаетъ весьма замѣчательныя каталитическія свойства, которыя выражаются, главнымъ образомъ, въ ускореніи очень многихъ реакцій, совершающихся между газами. Примѣры такихъ дѣйствій неоднократно указывались въ предшествующемъ изложеніи; технически наиболее важнымъ является полученіе сѣрнаго ангидрида съ помощью губчатой платины.

Деберейнеръ, открывшій это свойство, воспользовался губчатой платиной для приготовления огнива (названнаго его именемъ), которое имѣло большое практическое значеніе, такъ какъ ко времени этого открытія (1823 г.) еще не знали спичекъ. Огниво устроено такъ: струя газообразнаго водорода направляется на кусочекъ губчатой платины; подъ влияніемъ ея водородъ настолько быстро соединяется съ кислородомъ воздуха, что металлъ раскаливается и воспламеняетъ водородъ. Такимъ образомъ, зажигательная машина Деберейнера состоитъ изъ самодѣйствующаго подороднаго аппарата, заряжаемаго цинкомъ и сѣрной кислотой (устройство похитно по рис. 121) и комбиченной въ капсулѣ губчатой платины, которая находится противъ отверстія крана. Въ послѣднее время тѣмъ же самымъ принципомъ воспользовались для зажигания газовыхъ горѣлокъ простымъ поворотомъ газоваго крана, особенно въ ауровскихъ горѣлкахъ.

Такъ какъ каталитическія дѣйствія платины происходятъ на ея поверхности, то дѣйствія при данномъ количествѣ металла оказываются тѣмъ значительнѣе, чѣмъ больше его поверхность. Это замѣчается на тонко раздробленной платинѣ, которая получается возстановленіемъ щелочныхъ растворовъ платины органическими веществами, на примѣръ, муравьиной кислотой (стр. 384). При этомъ металлъ выдѣляется въ видѣ очоь нѣжнаго порошка, который, благодаря своему черному цвѣту, называется *платиновой чернью* и въ сильной степени обладаетъ вышеназванными каталитическими свойствами. Отъ нагрѣванія до краснаго каленія порошокъ спекается и переходитъ въ сѣрую губчатую платину.

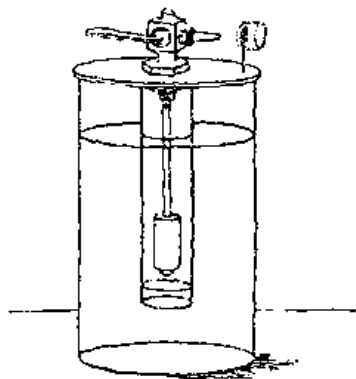


Рис. 121.

Кромѣ каталитическихъ дѣйствій, платиновая чернь обнаруживаетъ еще явленія поглощенія, которыя, вслѣдствіе ея тонко раздробленнаго состоянія и соотвѣтственно значительной поверхности, проявляются столь же рѣзко, какъ и у угля (стр. 367). Благодаря такому свойству, до извѣстной степени трудно приготовить чистую платиновую чернь.

Наиболѣе тонко раздробленная платина получается распиленіемъ ея подъ водой съ помощью вольтовой дуги (Бредигъ); при этомъ образуется темно-бурый коллоидальный растворъ, который уже при очень малыхъ количествахъ производитъ совершенно одинаковыя каталитическія дѣйствія, какъ и другія формы металла. Платина легко осаждается изъ такихъ растворовъ отъ прибавленія солей и послѣ этого показываетъ гораздо болѣе слабыя каталитическія дѣйствія.

* Съ указанными каталитическими дѣйствіями, повидимому, связана способность платины растворять большія количества различныхъ газовъ, особенно водорода. Водородъ очень легко диффундируетъ черезъ раскаленную платину; но и при обыкновенной температурѣ платина, въ видѣ черни или губчатой, можетъ поглощать значительныя количества этого

газа. Черезъ это водородъ приобретаетъ необыкновенно повышенную способность къ реакціямъ и дѣйствуетъ соответственно своему положенію въ ряду напряженія (около свинца), причемъ восстанавливаетъ, напримеръ, болѣе благородные металлы изъ ихъ солей, и образуетъ соответствующія соединенія, т.-е. кислоты. Нельзя допустить, чтобы здѣсь совершалось измѣненіе химическаго средства или химическаго потенціала водорода; такое допущеніе, которое во всякомъ случаѣ иногда дѣлалось, противорѣчило бы основнымъ законамъ энергетики, потому что въ такомъ случаѣ можно было бы выдѣлять водородъ безъ платины, а въ присутствіи ея снова превращать въ тѣ же самыя соединенія, и можно было бы для перваго процесса затрачивать меньше работы, чѣмъ получать при второмъ; другими словами, можно было бы добывать сколько угодно работы безъ затраты или изъ ничего. Но на основаніи опыта это оказывается невозможнымъ.

* Причиной измѣненнаго дѣйствія водорода въ присутствіи платины является скорѣе лишь ускореніе реакцій водорода, т.-е. каталитическое дѣйствіе. Газообразный водородъ при обыкновенной температурѣ реагируетъ такъ медленно, что кажется какъ бы индифферентнымъ веществомъ, и только благодаря тому, что въ присутствіи платины реакція замѣчается въ короткое время, тогда какъ въ противномъ случаѣ она потребовала бы много часовъ, можетъ - быть, дѣтъ, явилось представленіе, какъ будто здѣсь дѣло идетъ объ измѣненіи химическаго потенціала.

Соединенія платины бывають двухъ рядовъ, въ которыхъ платина дѣйствуетъ, какъ двух- и четырехзначный элементъ. Четырехзначный рядъ болѣе изученъ и оказывается болѣе прочнымъ.

Элементарный платина-ионъ не образуется въ значительномъ количествѣ ни въ томъ, ни въ другомъ ряду; напротивъ, всѣ болѣе или менѣе прочныя соединенія этого металла являются комплексными. Разнообразіе этихъ комплексовъ необыкновенно велико; изъ нихъ можно здѣсь разсмотрѣть только очень немногіе.

При раствореніи платины въ царской водкѣ получается оранжевый растворъ, который при выпариваніи даетъ кристаллы хлороплатиноводородной кислоты, H_2PtCl_6 . Соединеніе представляетъ собой весьма сильную двухосновную кислоту, не содержащую въ значительномъ количествѣ хлора-іона, такъ какъ съ солями серебра она даетъ осадокъ не хлористаго серебра, а хлороплатината серебра Ag_2PtCl_6 . Далѣе, при электролизѣ кислоты или ея солей, оказывается, что платина движется къ аноду, а не къ катоду, такъ какъ во время электролиза жидкость вблизи катода бѣднѣетъ, вблизи же анода обогащается платиной¹⁾; это доказываетъ, что платины въ формѣ катиона не существуетъ.

¹⁾ На электродахъ, собственно, реакція идетъ въ обратномъ порядкѣ, такъ какъ металлическая платина выдѣляется на катодѣ. Однако, это—вторичная реакція, которая обуславливается тѣмъ, что на катодѣ привносимый водородъ не разряжается, но, вмѣсто того, онъ восстанавливаетъ растворъ платины и выдѣляетъ металлъ.

Изъ солей хлороплатиноводородной кислоты мы уже встрѣчали трудно растворимую соль калия (стр. 425), такъ какъ ею пользуются для отдѣленія и аналитическаго опредѣленія калия. Эта соль кристаллизуется въ безводныхъ правильныхъ октаэдрахъ и въ горячей водѣ гораздо лучше растворится, чѣмъ въ холодной. Отъ прибавленія виннаго спирта она почти сплошь осаждается изъ своего воднаго раствора.

Хлороплатинатъ натрія легко растворяется въ водѣ и кристаллизуется съ $6H_2O$. Хлороплатинатъ аммонія по своей трудной растворимости на калийную соль; онъ носитъ названіе каматырной платины и служитъ для выдѣленія платины изъ растворовъ платиновой руды; при нагреваніи легко разлагается на хлористый аммоній и хлоръ, которые выдѣляются, и металлическую платину, которая остается въ видѣ губчатой платины (стр. 706).

Осторожнымъ нагреваніемъ H_2PtCl_6 въ токѣ хлора получается четыреххлористая платина, $PtCl_4$; кристаллическая масса походитъ на хлороплатиноводородную кислоту, но только не расплывается на воздухѣ. Она легко растворяется въ водѣ; растворъ, подобно хлорному золоту, содержитъ кислородную кислоту H_2PtCl_6O , образующуюся черезъ поглощеніе элементовъ воды. Очень разведенные растворы обладаютъ замѣчательнымъ свойствомъ: электроводородность ихъ очень быстро возрастаетъ отъ освѣщенія, что, вѣроятно, зависитъ отъ гидролиза, въ результатъ котораго отщепляется соляная кислота.

Если осадить растворъ кислоты H_2PtCl_6 избыткомъ углекислаго натра, выпарить и выщелочить остатокъ уксусной кислотой, то остается гидратъ окиси платины, $Pt(OH)_2$, красно-бурый порошокъ, растворимый въ сильныхъ (но не слабыхъ, напримѣръ, уксусной) кислотахъ и щелочахъ. Растворы въ кислотахъ содержатъ платиновые соли, сильно расщепляющіяся гидролитически, но все-таки, вѣроятно, заключающія въ себѣ немного платины-іона Pt^{+++} ; онѣ окрашены въ желто-бурый цвѣтъ. Щелочные растворы содержатъ платинаты, т. е. соли платиновой кислоты, H_2PtO_3 , изъ которыхъ нѣкоторыя приготовлены въ твердомъ состояніи.

Сѣроводородъ медленно осаждаетъ изъ растворовъ соединений платины черную сѣрнистую платину, растворимую въ избыткѣ сѣрнистой щелочи, причемъ получается темно-бурый растворъ тиоплатиновой соли.

Подъ влияніемъ восстановителей изъ соединений іона $PtCl_6^{--}$ получаются соединенія другого іона, $PtCl_4^{--}$. Такъ, изъ хлороплатината калия при нагреваніи водной калицы соли съ полухлористой мѣдью получается темный растворъ, изъ котораго выдѣляются темно-красные кристаллы соли K_2PtCl_4 . Свободная кислота H_2PtCl_4 известна только въ водномъ растворѣ; аніонъ $PtCl_4^{--}$ имѣетъ рубиново-красную окраску. Калийная соль K_2PtCl_4 служитъ въ фотографіи для полученія платинотипій, состоящихъ изъ металлической платины. Для этой цѣли она наносится на бумагу вмѣстѣ съ желѣзоцвелевой солью и подвергается освѣщенію; на свѣту соль окиси желѣза восстанавливается въ соль закиси (стр. 556). Если послѣ этого бумагу провести черезъ растворъ цвелевокислаго калия, то восстановление платины происходитъ въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ имѣло мѣсто свѣтовое дѣйствіе, и получается позитивъ сѣ-

ровато-чернаго цвѣта, который, соответственно устойчивости металлической платины къ свѣту и воздуху, оказывается очень прочнымъ. Слабокислымъ растворомъ калийной соли K_2PtCl_4 можно и серебряныя изображенія превращать въ платиновыя или „тонировать“ платиной.

Изъ растворовъ солей H_2PtCl_4 щелочи выдѣляютъ черный гидратъ закиси платины, не имѣющій кислотныхъ свойствъ.

Хлористая платина, $PtCl_2$, получается нагреваніемъ кислоты H_2PtCl_4 на 250° — 300° , а также нагреваніемъ губчатой платины въ токѣ хлора при той же самой температурѣ. Это — зелено-бурый порошокъ, нерастворимый въ водѣ, но легко растворяющійся въ соляной кислотѣ; съ послѣдней онъ образуетъ исходную кислоту H_2PtCl_4 .

Хлористая платина даетъ весьма замѣчательныя соединенія съ окисью углерода, въ которыхъ двѣ составныя части находятся въ отношеніи 1:1, 1:2 и 1:3; они образуются при пропусканіи окиси углерода надъ хлористой платиной. Первое (1:1) улетучивается безъ разложенія около 250° и составляетъ рѣзкое противорѣчіе со всѣми остальными соединеніями платины, которыя нелетучи, т. е. при нагреваніи разлагаются. Всѣ соединенія представляютъ собой желтыя и оранжевыя кристаллическія вещества.

Если оставить стоять въ теплѣ растворъ K_2PtCl_4 съ азотисто-кислымъ калиемъ, то скоро кристаллизуется соединеніе $K_2Pt(NO_2)_4$, въ безцвѣтныхъ, довольно трудно растворимыхъ кристаллахъ; получена также и свободная азотистоплатиновая кислота $H_2Pt(NO_2)_4$; ея соли легко присоединяютъ еще два соединительныхъ вѣса галоида.

Изъ многочисленныхъ другихъ рядовъ комплексныхъ соединеній платины слѣдуетъ упомянуть еще аммиачные и ціанистые комплексы. Аммиачныя соединенія принадлежатъ обоимъ рядамъ закиси и окиси платины. Онѣ имѣютъ такой эмпирическій составъ, что двух- или четырехзначная соль платины связана съ однимъ и до четырехъ соединительныхъ вѣсовъ амміака NH_3 , иногда имѣетъ съ водой. Впрочемъ, онѣ обнаруживаютъ специфическія свойства; значитъ, это — соли новыхъ катионовъ, въ которыхъ ни амміакъ, ни платина не обнаруживаютъ своихъ обыкновенныхъ реакцій. Эти соединенія очень похожи на соответствующія соединенія кобальта (стр. 584) и особенно въ томъ, что наличные галоиды и кислотные остатки лишь частью отщепляются въ видѣ іоновъ, а частью образуютъ постоянныя составныя компоненты катионовъ. У нѣкоторыхъ получены гидраты окисей — вещества, растворимыя въ водѣ, съ сильно щелочной реакціей. Относительно этихъ соединеній ср. стр. 584.

Комплексныя соединенія съ ціаномъ производятся отъ платиново-синеродистоводородной кислоты $H_2Pt(CN)_4$. Калийная соль получается при раствореніи двухлористой платины въ растворѣ ціанистаго калия, а также сплавленіемъ ціанистаго калия съ губчатой платиной; это — соль блѣдно-желтаго цвѣта съ синимъ отливомъ. Баріева соль получается, если смѣшать въ водѣ хлористую платину и углекислый барітъ и въ горячую жидкость пропускать синианную кислоту. Это — ярко-желтая соль съ буро-фіолетовымъ отливомъ. Подобнымъ образомъ приготовлена магnezіальная соль — пурпурно-краснаго цвѣта съ зеленымъ метал-

лическимъ блескомъ; какъ и всѣ соли этого ряда, она обладаютъ свойствомъ поверхностнаго отлива цвѣтовъ, которые зависятъ отъ содержанія кристаллизационной воды. Варіева соль, кромѣ того, въ очень рѣзкой формѣ обнаруживаетъ явленіе флуоресценціи, и притомъ не только ультра-фіолетовые лучи превращаетъ въ видимый свѣтъ, но и рентгеновскіе и урановые (стр. 694), и находятъ соответствующее примѣненіе.

Дѣйствіемъ разведенной сѣрной кислоты на платиновосемеродный барій получается свободная кислота $H_2Pt(CN)_4$, которая въ растворѣ безцвѣтна, но въ твердомъ состояніи, смотря по содержанію воды, обнаруживаетъ разнообразныя блестящія цвѣта.

Соли этого ряда легко присоединяютъ два соединительныхъ вѣса галоида, которые связаны лишь слабо; соответствующія соединенія также хорошо кристаллизуются.

Палладій. Палладій былъ найденъ Волластономъ въ 1803 году въ платиновой рудѣ. Изъ всѣхъ платиновыхъ металловъ это наименѣе благородный, такъ какъ уже легко растворяется въ азотной кислотѣ. По своимъ отношеніямъ въ соединеніяхъ палладій походитъ на платину, такъ какъ даетъ также два ряда соединеній; однако, здѣсь болѣе прочны двухзначныя соединенія.

Плотность металлическаго палладія 11,8 и точка плавленія 1500° . Этотъ металлъ, похожій на платину, обладаетъ особеннымъ свойствомъ: онъ поглощаетъ очень много водорода, образуя металлическаго вида соединеніе, природа котораго недостаточно разъяснена; соединеніе обоихъ веществъ быстрѣе всего происходитъ при 100° и совершается, кромѣ того, тѣмъ быстрѣе, тѣмъ мельче раздробленъ металлъ. Въ послѣднемъ случаѣ одинъ объемъ металла поглощаетъ около 800 объемовъ газа. Еще больше поглощается водорода при примѣненіи палладія въ качествѣ катода въ разведенной сѣрной кислотѣ; тогда поглощеніе газа оказывается тѣмъ больше, чѣмъ сильнѣе токъ; впрочемъ, часть поглощеннаго при этомъ водорода выдѣляется по прекращеніи тока, тогда какъ другая связана прочнѣе. При повышеніи температуры водородистый палладій снова распадается на свои составныя части, однако, онъ не подчиняется обыкновенному закону диссоціаціи, по которому давленіе не зависитъ отъ степени разложенія; здѣсь такая зависимость имѣетъ мѣсто.

Водородъ, поглощенный палладіемъ, дѣйствуетъ, какъ весьма энергичный восстановитель, а потому иногда ему приписывалось особенное состояніе. Однако, и здѣсь опять дѣло идетъ о каталитическомъ ускореніи реакцій, какъ и у платины.

* Если составить гальваническія пары, содержащія водородъ вмѣстѣ съ различными металлами, какъ золото, платина или палладій, то не обнаруживается никакой электродвижущей силы, если повсюду водородъ имѣется въ избыткѣ. Это доказываетъ, что химическій потенциалъ водорода не повышается палладіемъ.

Изъ химическихъ соединеній палладія можно назвать азотинокислую соль $Pd(NO_2)_2$, получаемую при раствореніи металла въ азотной кислотѣ. Это очень расплывающаяся соль, растворъ которой темно-бурого цвѣта; этотъ цвѣтъ слѣдуетъ приписать палладіо-іону Pd^{++} . Отъ угле-

кислыхъ щелочей въ этомъ растворѣ получается, съ выдѣленіемъ CO_2 , темно-бурый осадокъ гидрата закиси палладія, который лишь очень трудно распадается при накаливаніи на кислородъ и металлъ. Pd^{++} -іонъ даетъ съ іодомъ іономъ темно-бурое, въ водѣ крайне трудно растворимое соединеніе. Такъ какъ іоны Cl' и Br' не даютъ такого осадка, то азотнистый палладій можно употреблять, какъ реактивъ на іодъ.

Если палладій растворить въ царской водкѣ, то при большомъ избыткѣ ея получается растворъ хлоропалладіоводородной кислоты H_2PdCl_6 , изъ которой можно получить калийную соль въ видѣ трудно растворимаго кристаллическаго порошка, состоящаго изъ ярко-красныхъ октаэдровъ. Уже отъ нагреванія кислаго раствора до кипѣнія выдѣляется хлоръ, и получается кислота H_2PdCl_4 , калийная соль которой весьма сходна съ аналогичнымъ соединеніемъ платины (стр. 709).

При выпариваніи досуха раствора палладія въ царской водкѣ получается съ выдѣленіемъ HCl и Cl_2 хлористый палладій $PdCl_2$, растворяющійся въ водѣ съ красно-бурой окраской.

Соединительный вѣсъ $Pd=106$.

Иридій. При обработкѣ платиновой руды царской водкой, иридій частью растворяется вмѣстѣ съ платиной, частью остается въ видѣ осмистаго иридія, нерастворимаго въ царской водкѣ. Растворенный иридій осаждается хлористымъ аммоніемъ вмѣстѣ съ нашатырной платиной; уже сравнительно малыя количества его можно узнать по цвѣту нашатырной платины, которая въ этомъ случаѣ, вмѣсто блѣдно-желтой, называется оранжевой или красно-бурой. Иногда эта часть иридія остается въ технической платинѣ, такъ какъ отъ этого металлъ становится болѣе твердымъ и болѣе устойчивымъ къ химическимъ воздѣйствіямъ.

Чистый иридій съ трудомъ сплавляется даже въ пламени гремучаго газа, поэтому его обработка представляеть затрудненія. Онъ имѣетъ плотность 22, твердость слабо отпущенной стали и лишь медленно растворяется царской водкой, — легче, если находится въ мелко раздробленномъ состояніи. Слабымъ накаливаніемъ металла, смѣшаннаго съ поваренной солью въ токъ влажнаго хлора, его можно перевести въ натровую соль хлориридіоводородной кислоты.

Иридій образуетъ три ряда соединеній, въ которыхъ онъ является двух-, трех- и четырехзначнымъ. Двухзначныя соединенія наименѣе прочны и мало извѣстны; два другіе ряда очень легко переходять другъ въ друга, такъ что трудно указать, который изъ нихъ прочнѣе. Въ обоихъ рядахъ типическими соединеніями являются комплексныя іоны: трехзначный $IrCl_6'''$ и двухзначный $IrCl_6''$. Первый аніонъ зелено-бурого цвѣта, второй—темно-краснаго. Перемена окраски, соответствующая легкому переходу одного ряда въ другой, явилась причиною наименованія элемента (отъ Iris—радуга).

Калийная соль K_2IrCl_6 , сходная съ K_2PtCl_6 по отношеніямъ растворимости, кристаллизуется въ мелкихъ темно-красныхъ октаэдрахъ и получается при обработкѣ смѣси мелко раздробленнаго иридія и хлористаго калия въ токъ влажнаго хлора при слабокрасномъ каденіи. Соответствующая натровая соль кристаллизуется, какъ и платиновое соединеніе, съ $6H_2O$ и легко растворима въ водѣ. При возстановленіи сѣр-

нистой кислотой въ кислое растворѣ (или ацетолемъ въ щелочномъ) образуется, съ отщепленіемъ Cl и $NaCl$, $Na_3IrCl_6 \cdot 12H_2O$, весьма легко растворимая соль. Точно такъ же легко растворима и калийная соль K_3IrCl_6 , получающаяся такимъ же образомъ изъ соответствующаго соединенія иридіа. При окисленіи обѣ обратно легко переходятъ въ высшій рядъ.

Съ амміакомъ иридій образуетъ очень много комплексныхъ оснований, сходныхъ съ амміачно-платиновыми.

Соединительный вѣсъ $Ir=193,0$.

Родій. Родій стоитъ въ такомъ же отношеніи къ иридію, въ какомъ палладій къ платинѣ. Подобно ему, родій даетъ три ряда соединений; но въ отличіе отъ иридіа здѣсь высшій рядъ является самымъ неустойчивымъ. Это перемѣщеніе области устойчивости въ сторону низшихъ типовъ совершенно одинаково имѣетъ мѣсто у палладія сравнительно съ платиной и въ обоихъ случаяхъ обнаруживается у элемента съ низшимъ соединительнымъ вѣсомъ.

Родій находится въ платиновой рудѣ сравнительно въ маломъ количествѣ. Онъ былъ открытъ въ 1803 году Волластономъ и получилъ названіе отъ розово-краснаго цвѣта своихъ солей.

Металлическій родій въ трудноплавкости уступаетъ иридію, но превосходитъ платину. Въ чистомъ состояніи онъ тягучъ и имѣетъ плотность 12. Тонко раздробленный металлъ показываетъ рѣзко выраженные каталитическія свойства; онъ разлагаетъ, на примѣръ, муравьиную кислоту въ водномъ растворѣ на водородъ и углекислый газъ: $H_2CO_2 = H_2 + CO_2$, т.-е. ускоряетъ эту незамѣтную реакцію настолько сильно, что жидкость вспѣвается отъ выдѣленія газовъ. Другія органическія соединенія измѣняются подобнымъ же образомъ; это доказываетъ, что очень многія изъ веществъ являются непрочными соединеніями, которыя только благодаря медленности своего самостоятельнаго превращенія пріобрѣтаютъ видимую устойчивость.

Наиболѣе извѣстныя соединенія родія относятся къ трехзначному типу; по видимому, отъ него можно произвести двѣ различныя кислоты, именно H_4RhCl_7 и H_3RhCl_6 ; по крайней мѣрѣ, извѣстны соли обоихъ типовъ. Щелочныя соли растворимы въ водѣ съ красивымъ краснымъ цвѣтомъ.

Амміачныя комплексныя соединенія извѣстны также въ довольно большомъ числѣ и у родія.

Соединительный вѣсъ $Rh=103,0$.

Осмій и рутеній весьма характерно отличаются отъ остальныхъ платиновыхъ металловъ способностью образовывать легко летучія кислородныя соединенія, которыя, хотя и медленно, но все же получаютъ при нагреваніи металловъ на воздухѣ и при обработкѣ платиновой руды царской водкой улетучиваются съ парами воды. Эти соединенія содержатъ четыре соединительныхъ вѣса кислорода на одинъ вѣсъ металла и относятся почти какъ индифферентныя вещества; во всякомъ случаѣ кислыя свойства соответствующихъ (въ чистомъ видѣ неизвѣстныхъ) гидратовъ окисей выражены лишь очень слабо.

Осмій въ кристаллическомъ состояніи имѣетъ плотность 22,5 и является самымъ плотнымъ изъ всѣхъ извѣстныхъ веществъ. Онъ почти

не плавится, очень твердъ и въ царской водкѣ нерастворимъ, но при нагреваніи въ кислородѣ медленно переходитъ въ летучую четырехокись. Сплавленіемъ съ цинкомъ и обработкой сильна соляной кислотой онъ получается въ мелко раздробленномъ состояніи; черный порошокъ осміи при нагреваніи на воздухѣ тлѣетъ, превращаясь въ осміевый ангидридъ OsO_4 ; напротивъ, изъ сплава съ оловомъ осміи получается въ видѣ металлически-блестящихъ кристалловъ.

Остающійся при обработкѣ платиновой руды осміевый иридій образуетъ твердые, серебристо-бѣлые листочки, примѣняемые въ качествѣ острія у золотыхъ перьевъ, которыя при употребленіи не изнашиваются. При сплавленіи съ поваренной солью и въ токѣ хлора (стр. 712) осміи улетучивается въ видѣ OsO_4 .

Осміевый ангидридъ представляетъ собой бѣлую, легкоплавкую кристаллическую массу, медленно растворимую въ водѣ и легко улетучивающуюся съ водянымъ паромъ. Онъ имѣетъ сильный, весьма непріятный запахъ, напоминающій хлоръ, и дѣйствуетъ крайне ядовито, такъ какъ тканями восстанавливается въ металлическій осміи, который отлагается и производитъ продолжительное раздраженіе; особенно сильно страдаютъ глаза. Растворы обнаруживаютъ окислительныя дѣйствія, тогда какъ кислой реакціи не показываютъ. Если прибавить къ раствору OsO_4 щелочи, то и послѣ этого удается отогнать наибольшую часть четырехокиси; это значитъ, что соответствующая соль испытываетъ сильный гидролизъ, а потому образуется лишь въ очень маломъ количествѣ.

Водный растворъ осміеваго ангидрида примѣняется въ гистологіи для фиксированія животныхъ тканей.

Щелочные растворы OsO_4 при осторожномъ восстановленіи переходятъ въ соли осміевой кислоты, H_2OsO_6 , которая неизвѣстна ни сама, ни ея ангидридъ, но что образуется новый аніонъ, это вытекаетъ изъ того, что безцвѣтная раньше жидкость становится красно-фіолетовой; отъ прибавленія кислотъ осміевая кислота расщепляется на осміевый ангидридъ, который улетучивается, и гидратъ окиси четырехзначнаго осмія, который осаждается въ видѣ черного осадка, если была взята какая-нибудь кислородная кислота; въ соляной кислотѣ осадокъ растворяется.

Съ хлоромъ осміи даютъ двѣ хлоро-осміеводородныя кислоты



Аніонъ первой — вишнево-краснаго цвѣта, аніонъ второй — золотисто-желтаго. Соли второго ряда образуются при обработкѣ смѣси осмія съ хлористыми щелочами влажнымъ хлоромъ, а первыя получаютъ восстановленіемъ вторыхъ и оказываются неустойчивыми.

Въ конечномъ результатѣ восстановленія высшія соединенія даютъ еще соединенія двухзначнаго типа. Относящіяся сюда соли, въ которыхъ осміи является двухзначнымъ катиономъ, окрашены въ темно-красный цвѣтъ; онѣ легко окисляются.

Соединительный вѣсъ $Os=191$.

Рутеній былъ открытъ Клаусомъ въ 1845 году. Это — сѣрый металлъ; плотность его 11; онъ очень трудно плавится, однако, легче,

цѣмъ осмій. Рутеній довольно устойчивъ по отношенію къ царской водкѣ; сплавленіемъ съ ѣдкимъ кали и селитрой онъ превращается въ рутенистокалиевый калий.

Если перегонять полученный растворъ въ токѣ хлора, то переходить рутеновый ангидридъ въ видѣ желтой кристаллической массы, которая плавится при 26° и кипитъ около 100° ; однако, уже при этой температурѣ легко наступаютъ взрывы. RuO_4 , повидимому, образуется въ незначительныхъ слѣдахъ и при накачиваніи металла на воздухѣ. Паръ четырехоксида RuO_4 желтого цвѣта и его нормальный вѣсъ отличаетъ формулу RuO_4 . Въ водѣ растворяется въ непрочною желтую жидкость.

Съ основаніями RuO_4 , теряя кислородъ, даетъ два ряда солей, темно-зеленія рутеновокислыя соли— $MeRuO_4$ и оранжево-красныя рутенистокалиевыя— Me_2RuO_4 ; слѣдовательно, между ними существуетъ отношеніе, одинаковое съ отношеніемъ марганцовыхъ и марганцовистыхъ солей, и взаимныя превращенія происходятъ также при совершенно сходныхъ условіяхъ, причѣмъ послѣднія, т. е. Me_2RuO_4 , болѣе прочны въ щелочныхъ жидкостяхъ, первыя же въ кислыхъ или нейтральныхъ.

Съ хлоромъ рутеній даетъ соединенія двух-, трех- и четырехзначнаго типа; два послѣднихъ образуютъ кислоты H_2RuCl_5 и H_2RuCl_6 , первая желтого цвѣта, вторая—краснаго.

Соединительный вѣсъ $Ru = 101,7$.

ГЛАВА СОРОКЪ ЧЕТВЕРТАЯ.

Выборъ соединительныхъ вѣсовъ и періодическая система.

Общія замѣчанія. До сихъ поръ мы не касались вопроса о томъ, какое изъ возможныхъ кратныхъ соединительнаго вѣса для каждаго элемента является наиболѣе раціональнымъ. Теперь мы переходимъ къ разсмотрѣнію того, можно ли въ этомъ случаѣ дать общій ствѣтъ.

Очевидно, слѣдуетъ руководствоваться при выборѣ соединительныхъ вѣсовъ двумя непосредственными правилами. Во-первыхъ, формулы должны быть, по возможности, просты и, во-вторыхъ, сходныя соединенія должны получать аналогичныя формулы. Оба эти правила приводятъ въ однихъ случаяхъ къ согласнымъ выводамъ, въ другихъ—противорѣчатъ другъ другу.

Такимъ образомъ, на основаніи *принципа простоты*, у элементовъ, образующихъ съ кислородомъ только одинъ окисель, соединительные вѣса выбираютъ такъ, что соединеніе заключаетъ въ себѣ *по одному* соединительному вѣсу каждаго элемента. Такой случай имѣется, напримѣръ, у цинка и кадмія, окислы которыхъ изображаются формулами ZnO и CdO . Затѣмъ по *другому принципу сходства* изъ двухъ кислородныхъ соединеній мѣди окисъ слѣдуетъ формулировать аналогично съ окисью цинка, потому что оба окисля во многомъ сходны между собой. Отсюда вытекаетъ, что закисъ мѣди нужно изображать формулой Cu_2O . Если затѣмъ беремъ окисъ серебра, то по *принципу простоты* цужно писать.

AgO и принимать $Ag = 215,8$. Но это противорѣчило бы второму положенію, потому что соединенія серебра весьма сходны съ соединеніями закиси мѣди. Слѣдовательно, представляется выборъ поступиться тѣмъ или другимъ принципомъ, такъ какъ невозможно сохранить оба одновременно.

Точно такъ же дѣло обстоитъ съ желѣзомъ и алюминіемъ. Закись желѣза, благодаря ея сходству съ окисью цинка и окисью мѣди, слѣдуетъ изображать FeO ; отсюда получается формула окиси Fe_2O_3 . Алюминій даетъ только одно кислородное соединеніе, слѣдовательно, по принципу простоты должно быть AlO , причемъ $Al = 40,5$. Но въ такомъ случаѣ упускается изъ виду, несомнѣнно, весьма большее сходство окиси алюминія съ окисью желѣза, и для того, чтобы выразить это сходство, нужно писать Al_2O_3 и нарушить принципъ простоты.

Итакъ, одновременное проведеніе двухъ названныхъ принциповъ безъ всякихъ противорѣчій является невозможнымъ и часто приходится рѣшать, какимъ изъ нихъ пожертвовать. Вообще отдають предпочтеніе принципу сходства.

Изоморфизмъ. Между тѣмъ не всегда легко сдѣлать заключеніе о степени сходства, которую стоитъ принимать во вниманіе. Окись серебра и окись свинца по своимъ общимъ отношеніямъ также обнаруживаютъ значительное сходство, а именно по растворимости своихъ солей, и все-таки обѣ изображаются различно, т.-е. Ag_2O и PbO . Чтобы получить здѣсь болѣе опредѣленные правила, приходится отказаться отъ общаго „сходства“ и за основаніе принять какое-нибудь доказательное свойство. Такое основаніе имѣется въ *изоморфизмъ* (стр. 300). Поэтому можно поставить такое основное положеніе: соединительные вѣса слѣдуетъ выбирать такимъ образомъ, чтобы изоморфныя вещества получали согласныя формулы. Такой принципъ, дѣйствительно, возможно провести безъ противорѣчій, и всѣ изоморфныя пары и группы, указывавшіяся въ различныхъ мѣстахъ этой книги, получили также согласныя формулы.

Впрочемъ, такимъ путемъ еще нельзя построить вполне законченную систему соединительныхъ вѣсовъ, такъ какъ изоморфныя группы большей частью ограничиваются узкимъ кругомъ, и существующихъ отношеній элементовъ, принадлежащихъ къ различнымъ группамъ (напримѣръ, марганецъ), недостаточно для того, чтобы связать всѣ группы. Поэтому нужно искать другихъ вспомогательныхъ средствъ.

Нормальный вѣсъ. Такое средство имѣется въ нормальномъ или молекулярномъ вѣсѣ, если условиться, чтобы всѣ формулы, отнѣсаясь къ одному нормальному вѣсу, содержали цѣлое число соединительныхъ вѣсовъ элементовъ (стр. 86). Нормальный вѣсъ представляетъ численную величину, которая получается изъ плотности газа или изъ пониженія точки замерзанія, соответственно повышенія точки кипѣнія (стр. 154), и которая можетъ быть найдена, независимо отъ гипотетическихъ предположеній, чисто опытнымъ путемъ, и вопросъ о томъ, выполняется ли названное условіе, можно поэтому проверить на всѣхъ веществахъ, которыя можно наблюдать въ газообразномъ видѣ или изъ которыхъ можно приготовить растворы. На самомъ дѣлѣ такимъ путемъ былъ разрѣшенъ не одинъ сомнительный случай. Такъ, напримѣръ, бериллій

считался некоторыми исследователями за металл земелной группы и его хлористое соединеніе, по аналогіи съ алюминіемъ, писали $BeCl_3$, т.-е. принимали, что одинъ соединительный вѣсъ бериллія связанъ съ $3 \times 35,46$ хлора и равняется 13,5. Между тѣмъ, когда удалось опредѣлить плотность пара хлористаго бериллія, получили нормальный вѣсъ его 80. Отсюда выходитъ, что въ хлористомъ берилліи могутъ содержаться только *два* соединительныхъ вѣса хлора; поэтому соединительный вѣсъ бериллія нужно принять $Be=9$ и писать формулу $BeCl_2$.

Эти соображенія, естественно, даютъ гораздо больше, чѣмъ одинъ изоморфизмъ, однако, и они рѣшаютъ еще не все. Можно представить себѣ, хотя это большей частью невѣроятно, что, помимо соединеній, у которыхъ нормальные вѣса извѣстны, существуютъ еще другія соединенія того или другого элемента, нормальные вѣса которыхъ составляютъ только дробную часть ранѣе выведеннаго нормальнаго вѣса. Это не противорѣчило бы другимъ соединеніямъ, но только давало бы основаніе допустить въ первыхъ соединеніяхъ нѣсколько соединительныхъ вѣсовъ элемента. Другими словами, на основаніи нормальныхъ вѣсовъ можно было бы вывести предѣлъ, выше котораго не лежитъ соединительный вѣсъ, но это не доказывало бы, что въ качествѣ соединительнаго вѣса можетъ быть выбрана дробная часть прежняго.

Атомная теплоемкость. Никакого такого сомнѣнія не оставляетъ законъ, который былъ открытъ въ 1818 году Дюлонгомъ и Пти и съ тѣхъ поръ нашелъ подтвержденіе во многихъ дальнѣйшихъ случаяхъ. Законъ гоноритъ: теплоемкость элементовъ, отнесенная къ соединительному вѣсу, или *атомная теплоемкость*, имѣетъ одинаковую величину и притомъ равна приблизительно 6 калоріямъ или $25J$ для каждаго градуса.

Подъ теплоемкостью какого-нибудь тѣла подразумѣвается отношеніе между количествомъ тепла, которое получило тѣло, и повышеніемъ температуры, которое при этомъ произошло. Если тѣло получило количество тепла Q и при этомъ его температура повысилась на t° , то его теплоемкость $k = Q/t$. Величина k , очевидно, обратно пропорціональна вѣсу изслѣдуемаго тѣла, потому что повышеніе температуры будетъ тѣмъ меньше, чѣмъ больше количество вещества, воспринимающаго одно и то же количество тепла. Однако, оказалось, что равные вѣса различныхъ веществъ испытываютъ весьма различное повышеніе температуры отъ одного и того же количества тепла. Такъ какъ теплоемкость, отнесенная къ единицѣ вѣса, называется *удѣльной теплотой*, то, другими словами, это значитъ, что удѣльная теплота различныхъ веществъ неодинакова. Но если принять въ расчетъ не равныя вѣсовые количества, но количества, которыя находятся въ отношеніи соединительныхъ вѣсовъ, то въ примѣненіи къ элементамъ въ твердомъ состояніи *эти количества веществъ имѣютъ одинаковую теплоемкость*. Если назвать теплоемкость, отнесенную къ соединительному или атомному вѣсу, *атомной теплоемкостью*, то законъ говоритъ: атомная теплоемкость твердыхъ элементовъ имѣетъ одинаковую величину.

Этотъ законъ не имѣетъ общаго значенія. Во-первыхъ, какъ мы сейчасъ замѣтили, онъ примѣнимъ только къ твердому состоянію; жидкое и газообразное состоянія не подчиняются ему. Но затѣмъ онъ отно-

сится не ко всемъ твердымъ элементамъ, но только къ такимъ, соединительный вѣсъ которыхъ не меньше 30. Элементы ниже этого предѣла имѣютъ меньшую въ смыслѣ закона теплоемкость.

Выводъ. Если теперь спросить, какъ связать все эти основные положенія при выборѣ соединительныхъ вѣсовъ, такъ какъ они касаются однихъ и тѣхъ же элементовъ, то на это можно отвѣтить, что они очень хорошо согласуются между собой. Можно построить систему соединительныхъ вѣсовъ, которая позволяетъ выразить все отношенія изоморфизма соответственными формулами, а все нормальные вѣса—цѣлыми соединительными вѣсами, и на основаніи которой въ то же самое время атомныя теплоемкости твердыхъ элементовъ (съ соединительными вѣсами выше 30) могутъ быть выражены приблизительно равными числами. Это—тѣ соединительные вѣса, которыми мы пользовались все время въ этой книгѣ и которые въ настоящее время вообще приняты химиками всехъ странъ. Ни въ одномъ мѣстѣ этой книги не понадобилось изображать формулы дробями ¹⁾ соединительныхъ вѣсовъ, а эти формулы представляютъ собой фактически измѣренные нормальные вѣса; затѣмъ во всехъ случаяхъ изоморфизма наблюдается соответствіе формулъ изоморфныхъ соединений, а что правило Дюлонга и Пти соблюдается, это вытекаетъ изъ нижеслѣдующей таблицы:

{	Литій	28	Молибденъ	29
	Верилій	16	Рутеній	26
	Воръ	18 до 17	Родій	25
	Углерокъ	3 до 23	Палладій	27
	Натрій	28	Серебро	26
	Магній	26	Кадмій	26
	Алюминій	24	Ириій	27
Кремній	16 до 24	Олово	27	
Фосфоръ	23	Сурьма	26	
Сѣра	24	Теллуръ	25	
Калій	27	Іодъ	28	
Кальцій	28	Лантанъ	26	
Хромъ	26	Вольфрамъ	26	
Марганецъ	28	Иридій	26	
Желѣзо	26	Платина	26	
Кобальтъ	26	Золото	26	
Никкель	27	Осмій	26	
Мѣдь	25	Ртуть	27	
Цинкъ	26	Таллій	28	
Галлій	23	Свинецъ	27	
Мышьякъ	26	Висмутъ	26	
Селенъ	25	Торій	27	
Цирконій	25	Уранъ	28	

¹⁾ Въ нѣкоторыхъ очень немногихъ случаяхъ въ дробяхъ было указано содержаніе кристаллизационной воды у солей. Такъ какъ нормальные вѣса можно опредѣлять пока только у газовъ и паровъ, равно какъ и у растворенныхъ, но не у твердыхъ веществъ, то, слѣдовательно, въ этомъ имѣтъ никакого противорѣчія.

Періодическая система. Мы неоднократно указывали на правильности, которая существуетъ между соединительными вѣсами сходныхъ элементовъ и которая большей частью выражалась въ томъ, что разности между числовыми значеніями соединительныхъ вѣсовъ соответствующихъ элементовъ различныхъ группъ приблизительно равны между собой. Является вопросъ: имѣемъ ли мы здѣсь правильность общаго характера, и въ какой формѣ можно ее изложить?

Пытались отыскать отвѣтъ самыми различными путями, и, какъ обыкновенно бываетъ, послѣ всего пришли къ простѣйшему. Именно. если расположить въ одинъ рядъ элементы просто по числовымъ величинамъ ихъ соединительныхъ вѣсовъ, не обращая вниманія на какія-нибудь другія обстоятельства, то получится слѣдующее.

Въ этомъ ряду подобные элементы появляются всегда черезъ правильные промежутки. Поэтому если разбить рядъ на нѣсколько отдѣловъ такъ, чтобы каждый отдѣлъ начинался членомъ опредѣленнаго семейства, то оказывается, что и второе, третье и т. д. мѣста въ этихъ отдѣлахъ каждый разъ заняты элементами, аналогичными другъ другу.

Прилагаемая ниже таблица получилась такимъ образомъ: рядъ элементовъ, опредѣляемый величиной соединительныхъ вѣсовъ, разбитъ былъ на указанные отдѣлы; затѣмъ эти отдѣлы размѣщены одинъ подъ другимъ; отсюда получились вертикальные столбцы, въ которыхъ подобные или родственные элементы стоятъ одинъ подъ другимъ.

Кромѣ того, столбцы нѣсколько смѣщаются другъ къ другу то вправо, то влево; какъ видно, благодаря этому, особенно близкіе элементы лучше приводятся во взаимную связь.

Такъ, въ столбцѣ 0 мы находимъ всѣ элементы типа аргона, которые отличаются своей неспособностью давать химическія соединенія. Подъ I помѣщаются, съ одной стороны, всѣ однозначные щелочные металлы, съ другой—однозначные тяжелые металлы, мѣдь, серебро и золото.

Подъ II находятся двухзначные щелочно-земельные металлы и на ряду съ ними тяжелые металлы группы цинка.

Подъ III занесены металлы земель вмѣстѣ съ тяжелыми металлами галліемъ и индіемъ.

Подъ IV находятся четырехзначные элементы. Первые представители ихъ уже не имѣютъ металлическаго характера, равно какъ и въ предыдущей группѣ появился первый не-металлъ, боръ; затѣмъ слѣдуютъ металлы, съ одной стороны, группы титана, съ другой—группы олова.

Столбецъ V опять въ своей верхней части заключаетъ не-металлы, которые могутъ являться трех- и пятизначными, въ нижней же части находятся соответствующіе трех- и пятизначные металлы.

Столбецъ VI несетъ въ себѣ двух- и шестизначные элементы; неметаллическій характеръ ихъ можно прослѣдить дальне по направленію внизъ.

Столбецъ VII содержитъ въ себѣ типичные не-металлы, т. е. галоиды, которые, съ одной стороны, могутъ являться однозначными, съ другой—до семизначныхъ.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	
He 4	Li 7	Be 9.1	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	—
Ne 20	Na 23	Mg 24.4	Al 27.1	Si 28.4	P 31.0	S 32.1	Cl 35.5	—
Ar 40	K 39.1	Ca 40	Sc 44.1	Ti 46.1	V 51.2	Cr 52.1	Mn 55.0	Fe 56, Ni 58.7, Co 59
Kr > 45	Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79.1	Br 80.0	—
X > 65	Rb 85.4	Sr 87.6	Y 89	Zr 90.6	Nb 94	Mo 96.0	—	Ru 102, Rh 103, Pd 106
—	Ag 107.9	Cd 112	In 114	Sn 118.5	Sb 120	Te 127	J 126.9	—
—	Cs 133	Ba 137.4	La 138 etc.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191, Ir 193, Pt 195
—	Au 197.2	Hg 200.3	Tl 204.1	Pb 206.9	Bi 208	—	—	—
—	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	—

Наконецъ, послѣдній столбецъ заключаетъ въ себѣ два семейства металловъ группы желѣза и группы платины, которые не вполне размѣщаются въ остальной системѣ.

Во всѣхъ этихъ столбцахъ замѣчается такое общее правило, что основныя свойства (т. е. склонность къ образованію катионовъ) возрастаютъ по мѣрѣ увеличенія соединительнаго вѣса; напротивъ, способность дѣлать анионы ослабѣваетъ.

Изъ таблицы видно, что она не полна, но что во многихъ мѣстахъ остаются пробѣлы. Иначе и быть не можетъ, такъ какъ нѣтъ основанія допустить, что всѣ существующіе элементы уже открыты и изслѣдованы. Однако, все же заслуживаетъ вниманія, что до соединительнаго вѣса 140 почти всѣ элементы имѣются налицо. Здѣсь начинается большой пробѣлъ и лишь между 170 и 240 опять наблюдается нѣкоторая полнота. Въ то время, когда въ 1860 году были открыты изложенныя сейчасъ закономѣрности Ньюлендсомъ, М. Мейеромъ и Менделѣевымъ, не хватало гораздо большаго числа элементовъ, и на основаніи принципа сходства можно было напередъ предсказать съ достаточнымъ приближеніемъ свойства такихъ элементовъ, мѣста которыхъ оставались незаполненными. Такимъ образомъ, именно Менделѣевъ заранѣе опредѣлилъ свойства еще неизвѣстныхъ элементовъ, и послѣдовавшія затѣмъ открытія ихъ какъ нельзя лучше подтвердили большинство такихъ априорныхъ опредѣленій.

Кромѣ общихъ отношеній въ соединеніяхъ, расположеніе элементовъ по величинѣ ихъ соединительныхъ вѣсовъ представляетъ еще и довольно совершенную систематику физическихъ свойствъ какъ свободныхъ элементовъ, такъ и ихъ соответственныхъ соединеній. Такъ, непрерывно слѣдуя по горизонтальнымъ рядамъ, изъ области металловъ правильными переходами мы попадаемъ въ область не-металловъ, а затѣмъ каждый новый рядъ опять начинаемъ металлами.

Такимъ образомъ, весь рядъ элементовъ распадается на нѣсколько *періодовъ* и вся систематика получила названіе *періодическаго закона*. Яснѣе всего замѣчается періодическій характеръ, если опредѣленныя свойства элементовъ представить графически. Черт. 122 передаетъ такое представленіе двухъ свойствъ элементовъ, атомнаго объема ¹⁾ и точки плавленія.

Большинство свойствъ свободныхъ элементовъ даетъ подобныя формы кривыхъ, если только эти свойства подлежатъ измѣренію, такъ что вообще можно сказать: свойства элементовъ являются періодическими функціями ихъ соединительныхъ вѣсовъ.

То же самое наблюдается и у сравнимыхъ соединеній, наприимѣръ, у окисловъ, хлористыхъ, сернистыхъ и т. д., по отношенію къ ихъ различнымъ свойствамъ. Для этого стоитъ только, руководствуясь таблицей, сравнить, наприимѣръ, отношенія растворимости хлористыхъ соединеній элементовъ и вообще отношеніе ихъ къ водѣ.

¹⁾ Подъ атомнымъ объемомъ понимаютъ произведеніе протяженности на соединительный вѣс. Согласно опредѣленію протяженности (стр. 27), онъ выражаетъ въ куб. сант. объемъ, который занимаетъ соединительный вѣс. соответствующаго элемента, выраженный въ граммахъ.

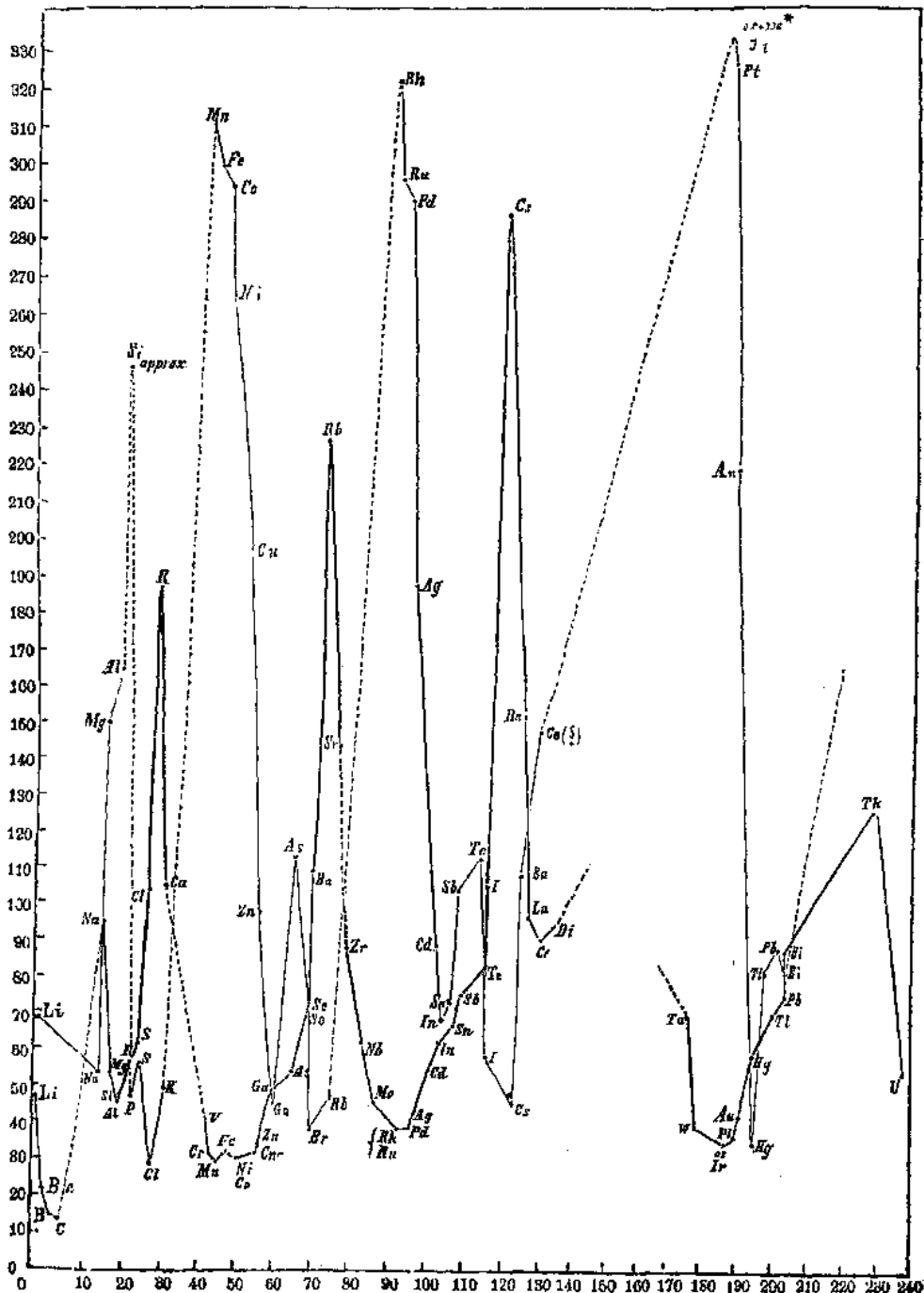


Рис. 122. Жирная линия обозначает атомные объемы, тонкая — точки плавления в абсолютной температуре. Ординаты атомных объемов умножены на 4, ординаты точек плавления разделены на 7. Точка, обозначенная * лежит на 66 делений выше.

Наконецъ, форма разсмотрѣнныхъ здѣсь правильностей приводитъ къ представлению, что и числовыя значенія соединительныхъ вѣсовъ должны были бы находиться въ закономѣрныхъ отношеніяхъ другъ къ другу. Прежде всего направливается мысль, что отдѣльные члены характеризуются постоянными разностями ихъ соединительныхъ вѣсовъ. Между тѣмъ сейчасъ же можно убѣдиться, что такое соотношеніе является не болѣе, какъ грубымъ приближеніемъ. Разность между соответствующими элементами перваго и втораго горизонтальнаго ряда составляетъ, на примѣръ, 16, 16, 15,3, 16,4, 17,0, 16,1, 16,5, т.-е. оказывается довольно постоянной, хотя отступленія значительно превосходятъ возможные ошибки при опредѣленіи соединительныхъ вѣсовъ. Но третій и четвертый ряды даютъ разности 25, 24,5, 25,4, 27,9, 23,9, 23,8, 27,0, 25,0, т.-е. колебанія еще больше и еще неправильнѣе. Полная таблица имѣющихся разностей показываетъ, что на самомъ дѣлѣ здѣсь не существуетъ никакой понятной правильности, и такимъ образомъ въ этихъ числахъ остается элементъ случайнаго, т.-е. неизвѣстнаго, чего еще не удалось постичь.

Въ связи съ этимъ находится и то, что въ двухъ случаяхъ, именно при аргоны-калій и теллуры-іодъ, приходится нарушить принципъ строгой послѣдовательности въ величинѣ соединительныхъ вѣсовъ для того, чтобы не впасть въ противорѣчіе съ фактами, потому что въ обоихъ случаяхъ изъ двухъ смежныхъ соединительныхъ вѣсовъ предшествуетъ не меньшій, но большій соединительный вѣсъ. Въ обоихъ случаяхъ общее положеніе элементовъ настолько опредѣленно, что никогда не возникало даже сомнѣнія, какое мѣсто указать имъ въ таблицѣ; не оправдалось и ожиданіе, что болѣе точнымъ опредѣленіемъ соединительныхъ вѣсовъ удастся возстановить желательную послѣдовательность.

Нельзя также не сознаться, что въ таблицѣ встрѣчаются нѣкоторыя расположенія, которыя не очень хорошо отвѣчаютъ химическимъ отношеніямъ. Такъ, на примѣръ, мѣдь и ртуть, имѣющія очень большое химическое сходство, находятся въ различныхъ столбцахъ; точно также барій и свинецъ, таллій и серебро. Такимъ образомъ, можно было бы указать еще другіе пункты, въ которыхъ расположеніе, опредѣляемое періодической системой, не оказывается въ то же время наиболѣе естественнымъ.

Если спросить, какъ слѣдуетъ относиться къ указаннымъ и подобнымъ несовершенствамъ періодической системы, то можно сказать, что здѣсь мы имѣемъ дѣло не съ закономъ природы въ строгомъ смыслѣ слова, но съ принципомъ классификаціи чего-то не вполне опредѣленнаго. То, что мы называемъ химическимъ характеромъ элемента и тѣмъ мы пользуемся для оцѣнки его сходствъ и различій съ другими элементами, составляется изъ совокупности извѣстныхъ намъ химическихъ процессовъ, къ которымъ способны этотъ элементъ и его соединенія. Но въ настоящее время приходится признать, что наше знаніе этихъ процессовъ не полно и въ высшей степени односторонне. Не полно уже въ силу ограниченности всякаго человѣческаго знанія, а крайне односторонне потому, что среди всевозможныхъ химическихъ процессовъ мы несравненно болѣе подробно изучили тѣ, которые наблюдаются

при средних и несколько повышенных температурах, чѣмъ, напримѣръ, тѣ, которые совершаются при высшихъ температурахъ. Далѣе, очень большая односторонность лежитъ въ предпочтеніи химическихъ процессовъ въ водныхъ растворахъ, которые выяснили намъ особенныя свойства большого класса солеобразныхъ соединеній. *Техническое* и *физиологическое* значеніе этихъ процессовъ, разумѣется, несравненно гораздо важнѣе, чѣмъ другихъ процессовъ; но въ *систематическомъ* отношеніи не слѣдуетъ отдавать имъ предпочтенія, когда дѣло идетъ о всестороннемъ сужденіи. Выразаясь картинно, мы знаемъ только одинъ довольно произвольно сдѣланный поперечный разрѣзъ великаго организма химическихъ фактовъ, тогда какъ остальное тѣло осталось для насъ почти совершенно чуждымъ. Поэтому нельзя удивляться, если по этому случайному разрѣзу мы не въ состояніи пока охватить законы, управляющіе цѣлымъ организмомъ.

К О Н Е Ц Ъ.

Указатель.

С. В. = соединительный пѣсь.

А. Абсолютное значеніе законовъ. 9.
Абсолютныя единицы. 33.
Абсциссы. 73.
Авогадро. 149.
Агрегатныя состоянія. 14.
Азотистая кислота. 320.
Азотистый ангидридъ. 320.
Азотноводородная кислота. 336.
Азотная кислота. 309.
— открытіе. 313. — раствореніе металловъ. 596. — соли. 312. — теплота образванія. 314. — химическія свойства. 310.
Азотный ангидридъ. 313.
Азотноватистая кислота. 321.
Азотноватистыя соли. 321.
Азотноватый ангидридъ. 316.
Азотнокислыя соли. 312.
Азотъ. 47. 305. — кислородоводородныя соединенія. 334. — закись. 321. — каталитическія дѣйствія окисловъ. 326. — кислородная соединенія. 309. — окись 314. — соединенія съ солями закиси желѣза. 555. — органическій. 337. — открытіе кислородныхъ соединеній. 315. — перекись. 315. — теплота образованія. 317. — приготовленіе. 319. 1—С. В. 142. 305.
Активные іоны. 240.
Алкалоиды. 698.
Алкоголь. 368. 389.
Аллотропія. 79.
Алюминаты. 526.
Алюминій. 52. 523.
— амальгамированный. 524. — бромистый. 528. — гидратъ окиси. 525. — двойные силикаты. 532. — полевые шпаты. 532. — іодистый. 28. — іонъ. 525. — силикаты. 531. — сѣрнокислый 530. — уксуснокислый 533. — 533. — фосфорнокислый. 533. — фтористоводородная кислота. 529. — фтористый 528. — хлористый. 528. — нормальный вѣсь. 528. — синтезъ съ $AlCl_3$. 528. — С. В. 142.
Алмазь. 370.

Альбитъ. 475. 532.
Амгистъ. 401.
Амидосоединенія. 332.
Амиды угольной кислоты 380.
Аммиакъ. 327. — соединенія съ хлористымъ кальціемъ. 495.
Аммоній. 476. 480.
— азотистокислый. 483. — азотнокислый 331. 483. — амальгама. 480. — бромистый. 483. — ванадіевокислый. 675. — титанадіевокислый. 677. — гидратъ окиси. 481. — двууглекислый 484. — іодистый. 483. — іонъ. 328. — многосѣрнокислый. 485. — магнезія фосфорнокислая. 509. — сульфгидратъ 484. — сѣрнистый. 484. — какъ возстановляющее средство. 486. — сѣрнокислый. 483. — тиоураты. 703. — углекислый. 484. — фосфорнокислый. 483. — хлористый. 482. — диссоціація. 482. — гидролизъ. 482. — хлороплатинатъ. 709.
Амперъ. 191.
Анализъ, непрямой 454.
— объемный. 185. — спектральный 60.
Апатасъ. 685.
Ангидриды. 206.
Ангидритъ. 498.
Англезитъ. 615.
Анилинъ черный. 434.
Аніоны. 189.
Анодная грязь. 600.
Анодъ. 137.
Авортятъ. 532.
Антимонилвинная кислота. 663.
Антихлоръ. 290. 468.
Автрацитъ. 366.
Апатитъ. 502.
Аппаратъ сѣрноводородный. 265.
Арагонитъ. 490.
Аргиродитъ. 688.
Аргонъ. 50. 306. 415.
— С. В. 142.
Ареометръ. 29.
Аррениусъ. 195.

Арфетсонъ. 478.
 Асепитоты. 76.
 Атакамитъ. 599.
 Атомъ. 146.
 Атомистическая гипотеза. 146.
 Атомный вѣсъ. 147.
 Атомный объемъ. 721.
 Атомная теплоемкость. 717.
 Аурипигментъ 671.
 Ацетонъ. 502.
 Ацетиленъ. 392. 503.
 Ацетиленъ четырехбромистый 30.
 Ацтидевовый аппаратъ, автоматическій 504.

В. Баларъ 219.
 Барій 52. 515. 517.
 — азотнокислый 519. — окисъ 517. — платиносиородистый 711. — церкисъ 520. — сѣрниокислый 518. — углекислый 519. — хлористый 519. — хромоокислый 578. — С. В. 142. 517.
 Баритъ 518.
 Бензолъ 30.
 Бериллій 52. 516. 521.
 — гидратъ окиси 521. — йонъ. 521. — окисъ 521. — С. В. 142. 521.
 Берлинская лазурь 553.
 Вертолетова соль 61.
 Берцелиусъ 135.
 Вессемеръ, способъ 558.
 Висмутна subnitricum 656.
 Влескъ 7. 13.
 Войлаъ 60.
 Вокситъ 526.
 Бомба 77.
 Борная кислота 413.
 — — орто 414. — — тетра 414. — ангидридъ 413.
 Боръ 50. 412.
 — азотистый 415. — треххлористый 415. — трехфтористый 415. — С. В. 142.
 Ватальскія слезки 306.
 Браунитъ 581.
 Браунштейнъ 54. 61. 562. 563.
 Бредлигъ 707.
 Британскій металлъ 663. 684.
 Бромистый водородъ 220.
 Бромоватая кислота 224.
 Бромоватистыя соли 223.
 Бромъ 45. 219.
 — йонъ 222. — кислородныя кислоты 223. — С. В. 142.
 Бронза 684.
 Брукитъ 685.
 Буизень 60. 395. 477. 478. 508. 523.
 — горька 395.
 Вура 60. 414. 475.
 — октаэдрическая 475. — призматическая 475. — стекло 475.

Бурый уголь 366.
 Бурый камень см. браунштейнъ.
 Бѣлая жезъ 684.
 Бѣлада постоянныя 519.
 Бюретка 184.

В. Валентность 360.
 Ванадій 58. 675.
 — двухлористый 677. — металлическій 677. — пятисѣрнистый 677. — треххлористый 676. — триокисъ 676. — хлоракисъ 677. — четыреххлористый 676. — С. В. 142. 677.
 Ванадиевый ангидридъ 676.
 Ванадиева (тетра) кислота 676.
 — (гекса) — 676.
 Ванадилъ треххлористый 676.
 Вѣлоръ 523.
 Вельдновъ иль 563.
 Вериблей 622. 650.
 Вещество 15. — взрывчатое 483.
 Вещества 5.
 — неравложимыя 42. — однородныя 8. — припаки 12. — сложныя 39. — чистыя 10.
 Взрывчатия свойства 157.
 Вишняя кислота 425.
 Висмутъ 58. 655.
 — азотнокислый 656. — гидратъ окиси 557. — йодистонодородная кислота 658. — йодистый 658. — йонъ 656. — сѣрнистый 658. — сѣрниокислый 657. — хлористый 657. — хлорокисъ 657. — С. В. 142. 655.
 Висмутовый ангидридъ 658.
 Вода 45. 95. 104.
 — дѣйствие натрія 149. — жесткость 494. — жидкая, степени свободы 113. — зависимость давления пара отъ температуры 117. — какъ растворитель 132. — количественный составъ 135. — коэффициентъ сжатія 111. — морская 451. — перегрѣтая 126. — плотность 107. — разложеніе чистой 105. — разложеніе 136. — теплота испаренія 124. — теплота образованія 159. — точка кипѣнія 119. — химическія свойства 134. — цвѣтъ 107.
 Водородъ 80.
 — жидкій 90. — многосѣрнистый 271. — свойства 86. — горѣніе 96. — С. В. 140. 142.
 Водородосѣрнистая кислота 288.
 Водяная баня 125.
 Водяной газъ 383.
 Водяной паръ, плотности и протяженность 121.
 — въ воздухѣ 121.
 Возбудительная соль 483.
 Воздушныя шары 88.

- Воздух 307. — анализъ 308. — отноше-
 ніе при горѣніи 36.
 Возстановительныя средства 569.
 Востановленіе 134, 540.
 Волластонъ 711, 713.
 Вольтъ 191, 602.
 Вольфрамовая бронза 696.
 Вольфрамовая кислота 695. — титовольфра-
 мовая соль 607.
 — — ангидридъ 696.
 Вольфрамовая сталь 695.
 Вольфрамъ 695.
 — сѣрнистый 697. — хлористый 696. —
 хлорокись 696. — С. В. 142, 695.
 Вулканизация каучука 294.
 Вѣсъ 23. — сохраненіе 18. — удѣльный
 27.
 Вѣсы 25.
 Вывѣтриваніе 260, 466.
 Выпариваніе 149.
 Высушиваніе 123.
 Вытѣсненіе 97.
- Г.** Галолипій С. В. 142.
 Газовая бюретка 308.
 Газовый леготъ 393. — вода 393.
 Газокаильный свѣтъ 394.
 Газомоторы 394.
 Газъ 14. — гремучій 101. — идеальный
 88.
 Газы, растворимость 266. — высушива-
 ніе 85.
 Галлій 58, 675, 678.
 — гидратъ окиси 678. — іодъ 678. —
 сѣрнокислый 678. — хлористый 678.
 — С. В. 142, 678.
 Галонды 44.
 — общий обзоръ 243. — термохимія 245.
 Гальваническія пары 601.
 — комплексныя соли въ нихъ 646.
 Гальванопластика 600.
 Гальваностегія 585.
 Галмей 592.
 Гальъ 338.
 Гартблей 666.
 Гаусманитъ 561.
 Гей-Люссакъ 67, 138, 148.
 — башня 324.
 Гексагональная система 258.
 Гелій 50, 417. — С. В. 142.
 Гомогенныя вещества 8.
 Гемоглобинъ 382.
 Генри 266, 375.
 Геологическія реакціи 407.
 Германий 58, 687.
 — двуокись 687. — двусѣрнистый 687. —
 фтористоводородная кислота 687. —
 хлороформъ 687. — четыреххлористый
 687. С. В. 142.
 Герметическое запаяваніе 18.
 Гетерогенныя состоянія 374.
 Гидриды 689.
 Гидразинъ 336.
 Гидраргиллитъ 526.
 Гидраты 134.
 Гидроксиланиль 335.
 Гидроксиль 151.
 Гидролизъ 242, 296.
 — — солей многоосновныхъ кислотъ 264. —
 хлорнаго желѣза 517.
 Гипербола 75.
 Гипотеза 145.
 Гипсъ 46, 498.
 — обожженный 499. — пореженный 499.
 Глазури 532.
 Глауберова соль 51, 463.
 Глауберъ 463.
 Глина 53, 531.
 — обжиганіе 531. — фарфоровая 531.
 Глиноземъ 527.
 Гловерова башня 324.
 Гольдшмитъ 572.
 Гомологическій рядъ 359.
 Гопе 515.
 Горный хрусталь 404.
 Горѣніе 34, 62.
 — безъ кислорода 169. — водорода 96.
 Горючія вещества, существованіе 63.
 Горькая соль 52.
 Горькій шпатъ 513.
 Градированіе 458.
 Граммъ 23.
 Графитъ 309.
 Гумбольтъ 138.
- Д.** Давленіе пара 117.
 — — малыхъ капель 253.
 Давленіе, вліяніе его на плотность 30.
 — — на растворимость 210. — — на
 точку замерзанія 128. — критическое
 374. — осмотическое 606. — — законы
 607.
 Дазерръ 644.
 Дамьонъ 67, 147.
 Двойной шпатъ 491.
 Двухосновныя кислоты 262.
 Деберейнеръ 707.
 Деви 60, 419, 497.
 Дедукція 40.
 Джауль 110.
 Джибсъ 168.
 Діализъ 406.
 Діамидъ 336.
 Діаспоръ 526.
 Динитропиросульфуриль 325.
 Диссоціація, электролитическая, различіе
 ея 237.
 — — электролитовъ 194. — паровъ іода
 226.
 Дитіоновая кислота 292.

Диффузия 90. — газомъ 220.
Доломитъ 52, 513.
Доменная печь 558.
Дополнительный дутье 12.
Древесный уголь 365.
Друммондовъ свѣтъ 489.
Дѣйствующія количества 99.
Дудка 503.
Дюлошъ 135, 718.
Дымчатый топазъ 404.

Ж. Железная кислота. 551.
Железный блескъ. 545.
Железный колчеданъ. 551.
Железный купоросъ. 543.
Железо, 53, 536. — С. В. 142.
— гальванизированное. 588. — горѣніе. 63.
— карбонильн. 557. — металлургія. 558.
— тохлическое. 537. — соединенія закиси 538, — закись. 542, — — гидратъ. 542. — — іонъ. 539. — — соли. 544. — — сѣрнокислая. 542. — — цианелевокислая. 556. — — соединеніе окиси. 544. — окись. 545. — — гидратъ. 544. — — іонъ. 538. — — соли. 547. — — цианелевокислая. 556. — — фосфорнокислая. 550. — — родановая. 549. — — бромная. 548. — — іодная. 548. — — хлорная. 547. — — фторная. 548 — синеродистое соединеніе. 552. — сѣрнистое соединеніе. 550.
Железнякъ бурый. 545.
Железнякъ пшатовый. 544.
Жидкія тѣла. 14.
Жидкости, нейтральныя. 183.
Жировиль. 514.

З. Зажимный кранъ. 84.
Закаливаніе стали. 537.
Законъ 11.
— Воля. 66, 75. — газомъ. 88 — — об- щій. 70. — — геометрическое пред- ставленіе. 72. — Гей-Люссака. 67. — Генри. 266. — Дальтона. 67. — — парці- ального давленія. 91. — дѣйствія мас- сы. 317. — истеченія Грэма и Бунзена. 93. — непрерывности. 109. — объемовъ, соединенія газомъ. 188 — основной хи- мия. 6. — постепенныхъ стадій реакцій 204. — предѣльный, 21. — природы, 8. — равновѣсія. 131. — распределенія. 225. — растворенія и распределенія. 266. — расширенія газомъ. 73. — ре- акцій. 129. — свойствъ, точность, 9. — соединительныхъ вѣсовъ элементомъ. 138. — сохраненія работы, 20. — со- храненія элементомъ. 59. — сохраненія массы и энергіи. 16. — фазъ. 167. — Фарадея, первый. 190. — — второй. 191.

Замедлители. 102.
Зажѣщеніе. 586.
Зародышъ. 126.
Земля торія. 689.
Зеркальное изображеніе вращенія. 257.
Зеркальный металлъ. 684.
Знаки химическіе. 143.
Значность. 360.
Золотая соль. 702.
Золото. 700.
— гидратъ окиси. 702. — іонъ. 701. — металлургія. 705. — соединенія. 701. — — комплексныя. 703. — сѣрнистое. 702. — хлористое. 702. — хлорное. 702. — — двойныя соли. 701. — С. В. 142. 701.
Золоченіе, гальваническое. 703.

И. Известка. 52, 406.
Известковая вода. 35, 488.
Известковая каша. 488. — мажиль. 494.
Известковое молоко. 488.
Известковый шпатель. 490.
Известникъ. 52, 490.
Известъ, гашеная. 488.
— гашеніе. 489. — негашеная. 489. — обжиганіе. 491. — хлорная 185, 495. — — вѣкъ 489.
Измѣненіе вѣса при химическихъ про- цессахъ. 16.
Изобрѣтательныя колбы. 185. — цилин- дры. 185.
Изоморфизмъ. 300, 716.
Изоморфная смѣсь. 512.
Изомерія, 187.
Изотерма. 372.
Индивидуальныя вещества. 11.
Индій. 58, 675, 679.
— гидратъ окиси. 679. — сульфитъ, ос- новной. 679. — треххлористый. 679. — хлористоводородная кислота. 679. — С. В. 142, 679.
Индукція. 11.
Интерполяция. 110.
Иридій 700, 712. — С. В. 142, 713.
Иттербій 53, 534. — С. В. 142.
Иттрий 534, 535.
К. Кислая кислота 332.
Кислоты 231.
Кислотный водородъ 228. — — пригото- вленіе 270.
Кислотный фосфоній 345.
Кислоты 45, 224.
— іонъ 230. — кислородныя соединенія 231. — крахмалъ 227. — тинктура 45. — треххлористый 233. С. В. 142.
Кислоты 186.
— активныя и потенціальныя 240. — дву- значныя 486. — двусловныхъ кислотъ

263. — комплексные 418. — теплота образования 198.
- И.** Иодиды 54, 55, 588, 593.
— амальгама 594. — йодистый 594. — сѣрнистый 594. — хлористый 594. — С. В. 593.
- Канавитъ 511.
- Канальныя сѣтки 58, 690.
- Кали 427.
- Калий 51, 418. — азотинокислый 440. — азотинокислый 443. — амальгама 427. — азидъ 449. — бромистый. 45, 432. — бромиватонокислый. 436. — водородистый 449. — гидратъ окиси 427. — двууглекислый 439. — двухромовокислый 577. — йодистый 46, 432. — йодиватонокислый 436. — йодъ 420. — кислый сѣрнокислый 441. — кремнефтористый 474. — марганцовокислый, аналитическое примѣненіе 568. — многосѣрнистый 443. — надсѣрнокислый 441. — перекись 449. — реакция 425. — роданистый 448. — силикатъ 446. — синеродистый 554. — сульфидратъ 442. — сѣрнотокислый 442. — сѣрнистый 442. — сѣрнокислый 441. — титановокислый 685. — углекислый 437. — ферратъ 551. — фтористый 432. — химическія свойства 430. — хлористый 431. — хлориватонокислый 61, 433. — хлорнокислый 436. — хлорплатинатъ 426, 709. — хромовокислый 54, 576. — цианистый 447. — циановокислый 448. — цавелевокислый 448. — С. В. 142, 420.
- Каломель 626.
- Калорія 116.
- Кальцій 52, 486, 487.
— азотнокислый 498. — бромистый 497. — гидратъ окиси 488. — йодистый 497. — йодъ 487. — карбидъ 503. — многосѣрнистый 500. — окись 488. — свинцовокислый 620. — силикатъ 504. — сѣрнистый 599. — сѣрнокислый 498. — сульфидратъ 599. — углекислый 490. — — давленіе диссоціаціи 491. — угсуснокислый 502. — фосфорнокислый 500. — — мета 502. — фтористый 497. — хлористый 85, 494. — хлориватонокислый 495. — цавелевокислый 502. — С. В. 142, 507.
- Каменная соль 457.
- Каменный уголь 366.
- Камерная кислота 280, 324.
- Карбамидъ 380.
- Карбаминовая кислота 381.
- Карбониль, хлористый 379.
- Карборундъ 412.
- Карбурированный газъ 395.
- Карналитъ 51, 431, 510.
- Катализаторы отрицательные 104.
— положительные 104.
- Кассельская желтая краска 614.
- Катализъ 103, 156.
- Каталитическія дѣйствія 617.
— желтая 557. — окисленія азота 326.
- Катионы 189.
- Катодъ 137.
- Каучукъ 294.
- Квадратная система 258.
- Квадратный сантиметръ 5.
- Кварцовый песокъ 404.
- Кварцъ 50, 404.
- Квасны 529.
— железныя 530. — железныя 539. — хромовыя 575.
- Килограммъ 23.
- Килоджоуль 161.
- Километръ 5.
- Киноварь 56, 632.
- Кипловскій аппаратъ 84.
- Кипѣніе 119.
- Кирхгофъ 477.
- Кислородъ 37, 46, 60.
— жидкій 76. — и озонъ 78. — плотности 76. — реакціи 61. — техническій 77. — физическія свойства 65. — С. В. 142.
- Кислоты 83, 182.
— и основанія 182. — многоосновныя 474. — отношеніе при соединеніи 183. — полученіе изъ солей 201. — сила, 236.
- Клапротъ 588, 691.
- Клаудетитъ 668.
- Клаузъ 714.
- Кобальтъ 54, 580.
— азотнокислый 581. — амміачныя соединенія 584. — гидратъ окиси 581. — каталитъ 203. — комплексныя соли 583. — металлическій 581. — силикаты 582. — соли 583. — сѣрнистый 583. — сѣрнокислый 582. — хлористый 582. — С. В. 142, 581.
- Кожезъ 367.
- Колба 105.
- Количество электричества 191.
- Коллоидный методъ 644.
- Коллоидальное состояніе 406.
- Коллоидальные растворы 671.
- Колокольный металлъ 684.
- Конденсированныя кислоты 414.
- Конституціонныя формулы 295.
- Концентрація 98.
- Координаты 72.
- Корундъ 526.
- Костяная зола 351, 501.
- Котельный камень 494.
- Коэффициентъ расширенія 111.
— — газомъ 68.

Край Давиеля 100.
Красная земля руда 608.
Кремень 405.
Кремневая кислота 49. 405. — орто 405.
Кремнефтористоводородная кислота 410.
Кремнистый водород 409.
Кремний 49. 403.
— двуокись 403. — — аморфная 405. —
— фтористый 409. — хлористый 408. —
С. В. 142. 403.
Кремнехлорофорит 409.
Кригтонъ 418. — С. В. 142.
Критическая точка 121. 373.
Критический объемъ 374.
Критическая ялленя 371.
Криодитъ 529.
Кристаллизация 212. 213. 249.
Кристаллическая кислота 278. — сода, 471.
Кристаллическое вещество 114.
Кристаллы 255.
— калорные 324. — производныя формы
259. — свойства 260. — симметрія, 257.
— системы 257. — свѣта 115. — смѣ-
шанные 300. — формы 256.
Кровяная соль, желтая 552.
Кродесолн 585.
Кроющая способность красокъ 591.
Ксеновъ 50. 418. — С. В. 142.
Кубическій сантиметръ 5.
Кулонъ 191.
Кункея 338.
Купоросное масло, получение изъ желѣз-
наго купороса 543.
Купоросъ 543.
Куркума 149.

Л. Лабильная область 116. 465.
Лабрадоритъ 532.
Лакмусъ 149.
Лалтаъ 53. 535. — С. В. 142.
Латуна 588.
Либланъ 471.
Лель 113.
— давленіе пара 131. — свойства 114.
Лекокъ де Вуабурданъ 678.
Линде 77.
Линейная функция 74.
Литал сталь 537.
Литое желѣзо 559.
Литій 51. 478.
— азотнокислый 479. — гидратъ окиси
479. — нормальный фосфорнокислый
479. — сѣрнокислый 479. — углекис-
лый 479. — фтористый 479. — С. В.
142. 476.
Литръ 5.
Лутескобальтіаковыя соли 585.
Ляписъ 57. 640.

М. Магнезитъ 512.

Магнезиальная смѣсь 514.
Магнезія 52. 510.
— бѣлая 512.
Магнитный желѣзнякъ 546.
Магній 52. 81. 507.
— азотистый 515. — гидратъ окиси 509.
— іонъ 508. — окисъ 509. — свѣтъ 508.
— силикаты 514. — сѣрнокислый 511.
— сульфидгидратъ 514.
— углекислый 512. — фосфаты 513. —
фосфорнокислый аммиакъ 513. — хло-
ристый 510. — С. В. 142.
Майеръ 116.
Малахитъ 604.
Манганитъ 561.
Марганецъ 53. 559.
— металлическій 559. — закись 560. — —
іонъ 560. — гидратъ 560. — сѣрно-
кислый 560. — углекислый 560. — сѣр-
нистый 560. — борнокислый 561. —
соединенія окиси 561. — — гидратъ
561. — церкикъ 562. — комплексныя
соединенія 571 — хлористый 560. — че-
тыреххлористый 562. — хлорный 561. —
С. В. 142. 559.
Марганцовистосинородный калий 571.
Марганцовая кислота 564.
— ангидридъ 567. — іонъ 566.
Марганцовый шпатель 560.
Марганцовое стекло 563.
Марганцовокислая соль 565.
Масса 19. 22. 23.
— шпатель 98. 540. — единицы 23. —
сохраненіе 19.
Матиссенъ 478.
Маточный растворъ 443.
Машины идеальныя 21.
— холодильныя 330.
Медленное горѣніе 64.
Мергель 531.
Метаборная кислота 414.
Метаванадиевая кислота 676.
Метавольфрамовая кислота 605.
Металлы 43.
— многозначныя 265. — общія свѣдѣнія
о химіи 418. — раствореніе въ азот-
ной кислотѣ 596. — рядъ напряженія
604. — электрическое осажденіе 586.
Металлы земель 522. 534.
Метанъ 385. 502.
— четыреххлористый см. четыреххлори-
стый углеродъ.
Метасоляная кислота 683.
Метастабильная граница 644.
— область 116. 465.
Метеориты 536.
Метиленъ 388. — хлористый 387.
Метиловый алкоголь 388.
Метиль 388. — хлористый 387.
Метиль 388.

Метасурьмянная кислота 664.
Метръ 5.
Миханическія аналоги 146.
Микропъ 5.
Миллиметръ 5.
Миллиметръ 191.
Многосѣрнистыя соединенія 271.
Молекула 148.
Молекулярный вѣсъ 87. 148. 716.
— гипотеза 147. — теплосыкость 416.
Молибденовый блескъ 699.
Молибдонъ 54. 691. 697.
— хлорокись 699. — хлористыя соединенія 698.
— полимолибденовыя кислоты 697. — триокись 697. — трехсѣрнистый 699. — С. В. 697.
Моноклиническая система 258.
Монотропія 250.
Морзой 135.
Мочевина 380.
— синтезъ 402.
Мраморъ 52. 491.
Муравьиная кислота 484. — — хлоро—379.
Мѣдная лазурь 604.
Мѣдный блескъ 610.
Мѣдный купоросъ 55. 599.
Мѣль 55. 595. — юны 596. — металлургія 611. — соединенія закиси 608. — гидратъ закиси 608. — закись 608. — — полухлористая 608. — — бромистая 609. — — йодистая 609. — — роданистая 610. — — цианистая 610. — — комплексныя соединенія 610. — соединенія окиси 596. — окись 597. — — азотнокислая 604. — — двухлористая 598. — — углекислая 604. — — уксуснокислая 605. — — сѣрнистая 605. — — сѣрнокислая 599. — — желѣзистоосинеродистая 606. — С. В. 142. 595.
Мышьяковистая кислота 669.
Мышьяковистый ангидридъ 667.
Мышьяковистый водородъ 672.
Мышьяковая кислота 674.
Мышьяковый ангидридъ 674.
Мышьяковое зеркало 674.
Мышьякъ 48. 666. 669.
— аморфный 667. — желтый 667. — пятисѣрнистый 674. — трехсѣрнистый 670. — трехлористый 669. — С. В. 142. 667.
И. Надсѣрная кислота 287.
Напряжение 191.
Напряжение ванны 586.
Натрій 51. 82. 450.
— азотнокислый 463. — азотнокислый 461. — борнокислый 475. — бромистый 459. — бромоватокислый 461. — гидратъ окиси 150. 455. — йодистый 459.

— йонъ 453. — кислый сѣрноватокислый 467. — металлическій 451. — многосѣрнистый 463. — окраска пламени 453. — отношенія растворимости 463. — перекись 456. — прессъ для 452. — сканлатъ 475. — сѣрноватокислый 467. — сѣрноватокислый 468. — сѣрнокислый 463. — углекислый 469. — — дву- 470. — уксуснокислый 476. — фосфорнокислый 473. — — мета 474. — фосфорнокислый аммоній 483. — хлористый 457. — хлороватокислый 207. 461. — хлороплатинатъ 709. — хромовокислый 577. — — дву- 577. — С. В. 142. 476.
Натръ 86. 150. 355.
Натровая известь 489.
Нашатырный спиртъ 330.
Нашатырь 482.
Ногать 643.
Нойзильберъ 54. 588.
Неметаллы 44.
Неодимъ 53. 534 535. — С. В. 142.
Неонъ 56. 418. — С. В. 142.
Непроводякъ электричества 188.
Несслеръ, реактивъ 634.
Неустойчивая область 116. 465.
Нефть 389.
Никкель 54. 580. 585.
— аммиачныя соединенія 586. — гидратъ окиси 586. — карбониль 587. — окись 586. — сѣрнокислый 586. — цианистый 587. — — юнь 587.
Никкелирование 585.
Нитраты 312.
Нитриты 320.
Нитрилъ 400.
Нитроза 324.
Нитрокобальтовый юнь 581.
Нитросоединенія 322.
Нитросѣрная кислота 324.
Нюбий 58. 675. 677.
— хлорокись 677. — С. В. 142. 677.
Нормальная температура и нормальное давленіе 68.
Нормальные элементы 625. — вѣсъ 86. 716. — газъ 86. — растворы 184.
О. Области устойчивости 249.
Обманка 588.
Обугливаніе 49.
Озонъ 78. 342. — и кислородъ 79.
Окаменѣлости 494.
Окисленіе 134. 543. — фосфора 341.
Окислительныя средства 153. 311. 540. 569.
Окислы 68.
Оксидазы 561.
Оливинъ 514.
Олигоклазъ 532.
Олово 58. 680. — юны 681. — закись

— насыщенные 210. — перенасыщенные 210.
 Растворъ насыщенный 421.
 — перенасыщенный 421. — электролитическій 195.
 Рвотный камень 57.
 Реальгаръ 675.
 Реакція 35.
 — геологическія 407. — теплота 162.
 Рейхъ 679.
 Рефр. 416.
 Реторты 105.
 Рихтеръ 679.
 Роговое серебро 641.
 Роданистоводородная кислота 402.
 Роданъ 402.
 Родій 59, 713. — С. В. 142, 713.
 Ромбическая система 258.
 Ртуть 56, 622. — бромная 630. — йодная 630. — ионы 624. — комплексныя соединенія 633. — — аммиачныя 634. — — съ азотомъ 635. — — съ сѣрой 636. — молекулярная теплоемкость 417. — сѣристая 631. — термоямия 636. — хлористая 626. — хлорная 626. — — фторная 631. — цианистая 632. — соединеніе закиси 625. — закись 625. — — — сѣрнокислая 625. — — иоль 624. — — — азотнокислая 625. — окись 38, 623. — — азотнокислая 627. — — иоль 624. — — соли 627. — — сѣрнокислая 627. — хлорокись 630. — ядовитое дѣйствіе солей 625. — С. В. 142, 623.
 Рутинная печенковая руда 632.
 Рутидій 51, 476. — С. В. 142, 476.
 Рубинъ 526.
 Руда 55, 536.
 Рутеній 59, 714. — четырехокись 715. — С. В. 142, 715.
 Рутеновая кислота 715. — — соли 715.
 Рутиль 685.
С. Сажа 365.
 Самарій 534. — С. В. 142.
 Сантиметръ 5.
 Сапфиръ 526.
 Сассолинъ 526.
 Сварка 537.
 Свойства 6.
 Свиццовая кислота 619.
 Свиццовый блескъ 56, 618. — аккумуляторъ 620.
 — — блѣда 617. — глетъ 56, 614. — купоросъ 615. — сахаръ 56, 616. — уксусъ 617.
 Свицъ 55, 612.
 — азотнокислый 614. — бромистый 614. гидратъ окиси 613. — иодистый 614. — иоль 613. — металлургія 622. — окись 614. — перекись 618. — сѣрни-

стый 618. — сѣрнокислый 615. — углекислый 617. — уксуснокислый 616. — четырехзначный 618. — хлористый 614. — хромовокислый 615. — С. В. 142, 613.
 Свѣтлѣный газъ 393.
 Свѣточувствительныя смѣси хромовокислыхъ солей 578.
 Свѣточувствительность селена 299.
 Свѣтящаяся краска 500.
 Свѣтъ, разложене хлорной воды 166. — — сила, химическая 557.
 Связанные процессы 200.
 Секунда 4.
 Селенистая кислота 302.
 Селенистое желѣзо 300. — водородъ 299.
 Селеновая кислота 302.
 Селень 47, 298.
 — хлористый 303. — четырех- — 303. — С. В. 142, 299.
 Селитра 37, 47, 51.
 Серебро 56, 637.
 — азотнокислое 640. — блѣковое 650. — бромистое 642. — иодистое 643. — — иоль 639. — комплексныя с. 640. — металлургія 650. — — окись 640. — роданистое 648. — сѣристое 645. — сѣрнокислое 645. — углекислое 645. — цианистое 645. — хлористое 640. — С. В. 142, 639.
 Серпенингъ 514.
 Сила 24. — тока 191. — кислота 236.
 Силикаты 405.
 Сильвинъ 481.
 Силы химическія 82, 97.
 Симпатическія чернила 582.
 Синильная кислота 388.
 Синтезъ 380.
 Синтезъ съ хлористымъ алюминіемъ 528.
 Скандій 53, 534, 535. — С. В. 142.
 Скорость истеченія 91, 94.
 Скорости химическая, вліяніе температуры 64, 103.
 Слюда 532.
 Смѣси, изоморфныя 512.
 — — съ постоянной точкой кипѣнія 180.
 Сода, 51, 471. — кальцинированная 472.
 Соединеніе насыщенное 389.
 Соединительный пѣсь элементовъ 141, 142.
 — — выборъ 716.
 Соединенія ненасыщенные 391.
 Соли 186, 195.
 — вторичныя 263. — двойныя 511. — диссоціація 241. — комплексныя 511. — нейтральныя, 262. — нормальныя 262. — первичныя 262. — растворимость 421. — смѣшанныя, отношенія 213. — термоямия 197.
 Sal mirabile 463. — microcosmicum 484.
 Соль Пляшле 665.

Соляная кислота 45. 83. 171. 176.
 Соляные разсолы 458.
 Солей 472.
 Сохранение тѣса 18.
 — массы 16. — матеріи 19.
 Спектръ водорода 94.
 Спички 343. — шведскія 434.
 Спиртъ 388.
 Способъ Дюклоа 164.
 Средство, преуещствующее 350.
 Сталь 537.
 Станіоль 680.
 Стассфуртскія соли 432.
 Стекло 406. 474. 504.
 — выдуваніе 506. — вытравленіе 411.
 — молочное 507. — оконное 505. —
 цветное 507. — приготовленіе 506. —
 растворимое 446. — урановое 693.
 Степени свободы 127. — — число 71.
 Строцианитъ 516.
 Строчій 52. 515. — азотнокислый 516.
 гидратъ окиси 516. — окись 515. —
 сѣрниокислый 516. — углекислый 516.
 С. В. 142. 515.
 Струвитъ 547.
 Субліматъ (сурема) 628.
 Сулгинокъ 531.
 Сульфамидъ 333.
 Сульфаминовая кислота 333. — — три
 334.
 Сульфаты 261.
 Сульфгидраты 263.
 Сульфиды 261.
 Сульфитная щелочь 467.
 Сульфиты 275.
 Сульфокензъ хлористый 296.
 Сульфуриль хлористый 296. 297.
 Суризь 618.
 Сурьянная киноварь 663.
 Сурьянная кислота 664. — — орто 664.
 — — пиро 664. — — — соли 664.
 Сурьянистый водородъ 665.
 Сурьяный блескъ 662.
 Сурьма 57. 659.
 — гидратъ окиси 660. — іоны 660. —
 комплексныя соединенія 663. — спла-
 вы 666. — трехбромистая 661. — трех-
 іодистая 661. — трехсѣрнистая 662. —
 трехфтористая 662. — треххлористая
 661. — пятисѣрнистая 664. — пяти-
 хлористая 663. — С. В. 142.
 Сусальное золото 684.
 Сушальное средство, хлористый кальцій
 495.
 Сура 46. 248. — аморфная 251. — дву-
 окись 272. — регенерація 472. 500. —
 хлористая 294. — черниковая 253. —
 С. В. 142. 298.
 Сѣрный ангидридъ 277.
 Сѣрная кислота 279.

— — пиро 285. — — тіо 288. — ана-
 литическое опредѣленіе 284. — водная
 282. — іоны 283. — полученіе изъ желѣз-
 наго купороса 543. — приращенія 283.
 — разложеніе 285. — твердая 281. —
 термодинамическія отношенія 286. — хло-
 ристыя производныя 295.
 Сѣрнистая кислота 274. — диссоціація
 274. — — пиро 276. — соли 275.
 Сѣрнистыя соединенія, комплексныя 686.
 — фосфора 359.
 Сѣрнистый газъ 272.
 Сѣрноватистая кислота 288.
 Сѣрноватистыя соли, растворимость со-
 единеній серебра 649.
 Сѣрный колчеданъ 46. 551.
 Сѣрное молоко 250.
 Сѣрный цвѣтъ 250. 255.
 Сѣроодородная кислота, соли 262.
 — — свѣа 268.
 Сѣроводородъ 261. 272. 550. — анали-
 тическія реакціи 269. — образованіе,
 теорія 268.
Т. Таллій 56. 652.
 — азотнокислый 654. — бромистый 654.
 — гидратъ окиси и закиси 653. 655. —
 іодистый 655. — іонъ 653. — соли 653.
 — сѣрнистый 654. — сѣрнокислый 654.
 655. — хлористый 655. — углекислый
 654. — хлористый 654. — С. В. 142.
 655.
 Талькъ 514.
 Танталъ 58. 675. 677. — С. В. 142.
 Тара 28.
 Твердая тѣла 14.
 — вліяніе на химическое равновѣсіе
 99.
 Теллуръ 47. 298. 303. — С. В. 142. 303.
 Теллуристая кислота 304.
 Теллуристый водородъ 304.
 Теллуровая кислота 304.
 Температура, абсолютная 69.
 — вліяніе на плотность 30. — вліяніе
 на растворимость 210. — вліяніе на
 скорость реакціи 64. 102. — критиче-
 ская 374. — шкала 66.
 Температура пламени 159.
 Теплоемкость 159. 416. 717. — удѣльная
 717.
 Теплота, единица 116.
 — затвердѣванія 116. — испаренія воды
 124. — образованія 162. — — воды
 159. — плавленія 116.
 Термохимія 162.
 — галогидовъ 245. — солей 197.
 Термодинамическія данныя 272.
 — отношенія у кислородныхъ соедине-
 ній хлора 216. — — сѣрнистой кисло-
 ты 276. — уравненія 160.

Титрационная кислота 291. 293.
 Титанъ 58. 685.
 — двуокись 685. — фтористоводородная
 кислота в 6. — четыреххлористый 686.
 — азотистодланный 687. — азоти-
 стый 687. — С. В. 142. 687.
 Титрование 185.
 Тіокислоты 398.
 Тіомолибденовые соли 699.
 Тіосульфиды соли 664.
 Тіоугольные соли 398.
 Толуоль 30.
 Томасовъ шлакъ 559.
 Торить 689.
 Торіевы лучи 690.
 Торій 58. 689.
 — азотнокислый 690. — сернокислый 690.
 — С. В. 142 689.
 Точка, нуля, абсолютная 69. — превра-
 щения 249.
 Точность 9.
 Тригональная система 258.
 Тридинитъ 404.
 Триклиническая система 258.
 Тритоновая кислота 291. 293.
 Тройная точка 130.
 Туалій (С. В. 142.)
 Туманъ 127.
 Тургетин мінералъ 627.
 Тяжелый шпатель 518.
У. Уаттъ 602. — кило-уаттъ 602.
 Увеличеніе вѣса при горѣніи 35.
 Углекислота 371. — жидкая 374.
 Углеродныя соли 376.
 Углеродъ 49. 364.
 — круговоротъ 376. — окись 381. — сер-
 нистый 397. — сероокись 398. — хло-
 роокись 379. — четыреххлористый 387.
 — С. В. 142. 378.
 Угольная кислота 376.
 — — тіо 398. — амиды 380. — откры-
 тіе 378.
 Уголь 364.
 Удельный объемъ 27.
 Уксусная кислота 385.
 Ультрамаринъ 533.
 Ураніаъ 691
 — азотнокислый 692. — гидратъ окиси
 692. 693. — іонъ 692. — сернистый
 693. — шавелевокислый 692.
 Урановая смоляная руда 693.
 Урановая желть 693.
 Урановые лучи 694.
 Уранъ 54. 691.
 — гидратъ окиси 693. — соли 693 —
 хлористыя соединенія 693. — С. В.
 142. 691.
Ф. Фазаы 127.
 Фарадей 187.

Фарфоръ 532.
 Фаянсъ 532.
 Феллинговъ растворъ 611.
 Фенолфталеинъ 140.
 Ферраты 551. $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 Физическія явленія 11.
 Фиксажъ 468.
 Флавоосолы 585.
 Флуоресценція 497.
 Флуоритъ 497.
 Формамидъ 401.
 Формулы химическія 143.
 Фосгенъ 379.
 Фосфорій 345.
 Фосфоресценція 338. 500.
 Фосфориты 500.
 Фосфорный ангидридъ 349.
 Фосфорная кислота 349. 351.
 — — мета 351. 354.
 — — орто 351. — — пиро 351. 353.
 Фосфористая кислота 355.
 Фосфористый водородъ 344.
 — — жидкій 345. — — твердый 345.
 Фосфорноватая кислота 359.
 Фосфорноватистая кислота 354.
 Фосфорномолибденовая кислота 698.
 Фосфоръ 47. 338.
 — аллотропія 338. — горѣніе 63. — дву-
 іодный 348. — желтый 339. — крас-
 ный 339. — объемное опредѣленіе 692.
 — окисленіе на воздухѣ 341. — при-
 готовленіе 502. — пятибромистый 348.
 — пятихлористый 347. — свѣченіе 541.
 — сернистыя соединенія 359. — тіо-
 хлористый 360. — трехбромистый 348.
 — трехіодный 348. — треххлористый
 346. — хлорокись 354. — С. В. 142.
 Фотографія 337.
 Фотометръ, химическій 557. 628.
 Фотохимія 167.
 Фотохимическія дѣйствія 167.
 Фтористый водородъ 235.
 Фтористый хроміаъ 580.
 Фторъ 45. 234. — С. В. 142.
Х. Хаццелонъ 406.
 Химическія силы 97.
 — уравненія 144. — цѣнности 25. —
 явленія 1.
 Хлорная известь 165. 495.
 — — опредѣленіе количества дѣйствию-
 щаго хлора въ 496. — — разложеніе
 катализаторами 497.
 Хлорная кислота 214.
 Хлорнокислыя соли 214.
 Хлорноватая кислота 207.
 — — соли, образованіе 207. — — по-
 лученіе 208.
 Хлорноватистая кислота 200. — — свой-
 ства 202.

Хлорноватистыя соли 201. — — разложение 203.
 Хлористая кислота 216. — — соли 216.
 Хлористый водородъ, свойства 176. — и воды 179.
 — составъ 172. — термохимическія отношенія 196.
 Хлористоводородный газъ, приготовленіе 176.
 Хлорсульфоновая кислота 296.
 Хлороугальная кислота 397.
 Хлороформъ 387.
 Хлоръ 45. 468.
 — гидратъ 167. — двуокись 216. — хлородиная соединенія 199. — окись 206. — перекись 216. — приготовленіе 164. — химическія свойства 169. — С. В. 142. 218.
 Хромилъ хлористый 579. — фтористый 580.
 Хромовая кислота 54. 572. 576. — — дву — 577.
 — — іонъ 576. — — хлоранидридъ см. хромилъ хлористый. — хлоръ — 579.
 Хромовая сталь 572.
 Хромовыя кислоты 576.
 Хромовый желѣзникъ 54. 574.
 Хромосферныя кислоты, комплексныя 576.
 Хромъ 54. 572.
 — металлическій 572. — соединенія закиси 573. — соединенія окиси 574. — сѣрнистый 575. — сѣрнистая соединенія 575. — гидратъ окиси 574. — пассивное состояніе 573. — уксуснокислый 573. — хлористый 574. — С. В. 142. 572.
Ц. Царская вода 325.
 Цвѣтъ 7. 12.
 — твердыхъ веществъ 13.
 Цезій 51. 476. — С. В. 142. 476.
 Целестинъ 516.
 Цементъ 492.
 Церій 58. 589. 570. — С. В. 142.
 Церузить 617.
 Цинковая обложка 54. 593.
 Цинковый купоросъ 592.
 Цинковая пыль 589.
 Цинковая бѣллад 591.
 Цинкъ 54. 55. 83. 588.
 — гидратъ окиси 590. — іонъ 589. — окись 591. — раствореніе въ кислотахъ 589. — сѣрнистый 592. — сѣрникоислый 592. — техническое полученіе 588. 589. — углекислый 592. — хлористый 591. — хлорокись 592. — С. В. 142. 588.
 Цирконій 58. 688.
 — С. В. 142. 688.

Цирконъ 688.
 Цианистый водородъ 554.
 Цианистоводородная кислота 399.
 — — открытіе 554.
 Циановая кислота 401.
 Цианъ 399.

Ч. Часть 4.
 Чилійскія соли 309. 461.
 Чувствительность въсолъ 26.
 Чугунъ 537. 558.
 — бѣлый 538. — сѣрый 538.

Ш. Шееле 37. 338. 515. 695. 697.
 Шеелитъ 695.
 Шмалта 54. 582.
 Шмергель, (наждакъ) 526.
 Шпатель 527.
 Шпрудельштейнъ 498.

Щ. Щавелевая кислота 396.
 Щавелевая соль 448.
 Щелочоземельные металлы 486.
 Щелочь бромноватистая 223.
 — минеральная 450. — растительная 450.

Э. Эвтектическія смѣси 651. — точка 652.
 Эквивалентъ 123.
 Экстраполяция 75. 110.
 Электрическія единицы 190. — напряженіе 602. — осажденіе металла 585. — печь 103.
 Электроды 188.
 Электролизъ 137. 188.
 — первичные и вторичные продукты его 192. — хлористаго магнія 508.
 Электролитическая диссоціація, различіе 237. — электролитическое осажденіе 585. 616. — растворы 195.
 Электролиты 188. — диссоціація ихъ 194.
 Элементъ, понятіе 59.
 Элементы 43. — С. В. 141.
 — Давіеся 600. — Мекланше 564.
 Энантіотропія 260.
 Энергія движенія 21.
 — другія формы 31. — полная 205. — свободная 204. — связанная 205. — химическая 22.
 Эрбій С. В. 142.
 Эргъ 23.
 Этиленъ 391.
 Этиловый алкоголь 389. — зернь 390.
 Эфиръ 390.

Я. Ярн-мѣдянка 605.
 Япма 405.

О П Е Ч А Т К И:

Стран.	Строка.	Напечатано:	Должно быть:
13	8 св.	толще	тоньше
40	10 св.	A/B	A/C
73	12 св.	$v=v_0 (1+0,003674)$	$v=v_0 (1+0,003674)$
212	21 св.	должны	могутъ
216	19 св.	водородъ	кислородъ
294	18 св.	$Na_2S_3O_6$	$Na_2S_2O_6$
296	2 св.	SO_2Cl	SO_2Cl_2
317	9 св.	$2N_2O_3$	$2NO_3$
379	3 св.	$ClCOOH$	$ClCOOH$
409	6 св.	$SiCl_4$	$SiCl_4$
437	23 св.	$KH_2I_3O_6$	$KH_2I_3O_6$
446	6 св.	азотной	азотистой
455	12 св.	больше	меньше
465	26 св.	ватой	ватной
487	16 св.	сульфиту	сульфату
539	1 св.	значительномъ	незначительномъ
562	14 св.	окиси	перекиси
572	14 и 17 св.	$Cr_2(SO_4)_3$	$Cr_2(SO_4)_3$
579	5 св.	фотохимическихъ	фотохимическихъ
602	24 св.	единица работы	единица электричества
619	10 св.	H_4PO_4 и H_2PO_3	H_4PbO_4 и H_2PbO_3
628	2 св.	хлорной ртути	окиси ртути
634	3 св.	HgH_6N_2	HgH_6N_2
655	6 св.	немного болѣе	не болѣе
664	21 св.	$KSbO_3$	$KSbO_3$, которая въ свою очередь готовится
671	2 св.	находится	не находится
678	12 св.	молибдена	вольфрама
680	11 св.	— 20 ⁹	20 ⁹
695	15 св.	Лекокль-де-Воабординомъ	Лекокль-де-Воабординомъ
697	8 св.	$H_2Mo_3O_{16}$	$H_2Mo_3O_{16}$
699	10 св.	съ нагрѣваніемъ.	нагрѣваніемъ
"	11 св.	MoO_3Cl_6	$Mo_2O_3Cl_3$
717	20 св.	можетъ	не можетъ