

УЧЕБНИКЪ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. Ф. ГОЛЛЕМАНА,

ПРОФЕССОРА АМСТЕРДАМСКАГО УНИВЕРСИТЕТА.

Переводъ съ разрѣшенія и съ дополненіями автора съ 4-го нѣмецкаго изданія,

„LEHRBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE VON PROFESSOR ORDINARIUS
AN DER UNIVERSITÄT AMSTERDAM, HOLLAND, DR. A. F. HOLLEMAN“.

Д. Д. ГАРДНЕРА,

ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ

В. Р. ТИЗЕНГОЛЬТА,

АДЪЮНКТЪ-ПРОФЕССОРА ТЕХНОЛОГИЧЕСКАГО ИНСТИТУТА ИМПЕРАТОРА НИКОЛАЯ I.

Второе пересмотрѣнное и дополненное русское изданіе

съ 91 рисункомъ въ текстѣ и спектральной таблицей.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Изданіе К. Л. РИККЕРА.

Невскій пр. 14.

1909.

Предисловіє къ 4-му нѣмецкому изданію.

Снова переработанъ отдѣлъ о радиоактивныхъ элементахъ. Для ознакомленія съ электронной теоріей введена статья о единствѣ матеріи. Вновь изложенъ отдѣлъ о спектральномъ анализѣ. Кромѣ того введены рядъ исправленій и дополненій въ различныхъ мѣстахъ текста.

А. Ф. Голлеманъ.

Амстердамъ, Апрель 1906 г.

Предисловіє къ первому русскому изданію.

„Учебники неорганической химіи, несмотря на ихъ обиліе, не отвѣчаютъ большею частью тѣмъ требованіямъ, которыя могутъ быть имъ предъявлены при современномъ состояніи химіи.

Развитіе неорганической химіи въ послѣдніе годы находится въ самой тѣсной связи съ успѣхами теоретической химіи. Если поэтому отъ учебника требовать, чтобы учащійся находилъ въ немъ не одно только описаніе свойствъ и реакцій неорганическихъ веществъ, но и обзоръ современнаго состоянія химіи и разъясненіе научныхъ вопросовъ, вызывающихъ въ настоящее время общій интересъ, то изложеніе теорій, даже самыхъ новыхъ, должно имѣть непосредственную связь съ описательною частью и составлять съ нею одно цѣлое, а не отрывочныя вставки безъ связи съ остальнымъ матеріаломъ“ (Изъ предисловія къ 1-ому нѣмецкому изданію).

Какъ указано въ обоихъ предыдущихъ предисловіяхъ, учебникъ *Голлемана* представляетъ собою опытъ систематическаго изложенія курса химіи для слушателей высшихъ учебныхъ заведеній на основаніи современныхъ теорій растворовъ и химическаго равновѣсія, со значительнымъ сокращеніемъ опытнаго матеріала. Въ большинствѣ случаевъ современные учебники составляются по старымъ образцамъ или являются новыми, дополненными изданіями старыхъ учебни-

ковъ; поэтому количество сообщаемого въ нихъ фактическаго матеріала чрезмѣрно увеличивается и сохраняется много устарѣвшаго матеріала, безъ пользы обременяющаго память учащагося; на современныя же теоріи (химическое равновѣсіе, ученіе о фазахъ и т. п.) почти не обращается вниманія, такъ что знакомиться съ ними можно лишь по курсамъ физической химіи, предназначеннымъ для специалистовъ-химиковъ и часто недоступнымъ для специалистовъ по другимъ естественнымъ и математическимъ наукамъ.

Правильность основной точки зрѣнія автора подтверждается быстрымъ распространеніемъ его учебника. Кромѣ оригинала на голландскомъ языкѣ, съ 1900 года появилось два изданія на нѣмецкомъ языкѣ, одно на англійскомъ и одно на итальянскомъ языкѣ.

Переводъ сдѣланъ съ послѣдняго изданія (англійскаго) съ рукописными дополненіями автора для русскаго изданія. Почти все дополненія переводчика помѣщены въ выноскахъ. Нѣсколько незначительныхъ измѣненій въ текстѣ, касающихся преимущественно періодической системы элементовъ, не отмѣчены, для сохраненія связи въ изложеніи. Вставлено описаніе машины *Linde* для сгущенія воздуха (по нѣмецкому изданію), и прибавлены вторая таблица періодической системы элементовъ *Д. И. Менделѣева* (въ текстѣ) и таблица атомныхъ вѣсовъ по даннымъ международной комиссіи при Германскомъ Химическомъ Обществѣ.

В. Тизенгольтъ.

С.-Петербургъ, Мартъ 1905 г.

Предисловіе ко второму русскому изданію.

Три года тому назадъ появилось первое изданіе нашего перевода учебника „Неорганической химіи“; въ настоящее время мы выпускаемъ новое изданіе. Быстрое распространеніе книги, несмотря на то, что за послѣдніе годы появился цѣлый рядъ учебниковъ по неорганической химіи на русскомъ языкѣ, нагляднѣе всего свидѣтельствуеетъ о томъ, что книга была встрѣчена съ большимъ интересомъ; а если принять во вниманіе, что за нѣсколько лѣтъ появились переводы и на другихъ языкахъ, то станетъ ясно, что книга широко завоевала симпатію и за границей. Первое русское изданіе одобрено Отдѣленіемъ Промышленныхъ Училищъ Министерства Народнаго Просвѣщенія.

Новое русское издание пришлось значительно изменить и пополнить по 3 и 4-му немецким изданиямъ. Кроме того авторомъ присланы еще новыя измѣненія и дополненія. Введена глава объ опредѣленіи понятій: устойчивое, метастойчивое и неустойчивое состояніе, а также о нитрогидроксиламинной кислотѣ, техническомъ полученіи азотной кислоты по способу *Биркеланда* и *Эйде* съ рисунками, о равновѣсіи системы желѣзо-углеродъ, работы Вернера и расширеніе понятія „валентность“ и др. Кроме того пополнены главы о перекиси водорода, сѣры, о рѣдкихъ газахъ атмосферы, о мышьякѣ, сурьмѣ, оловѣ, натріи, амальгамахъ, о рѣдкихъ земляхъ, а также видоизмѣнена глава о радиоактивныхъ элементахъ и сдѣланы еще нѣкоторыя другія менѣе значительныя измѣненія въ текстѣ. Такимъ образомъ приняты во вниманіе главнѣйшія данныя, добытыя напей наукой за послѣдніе годы.

Въ текстѣ помѣщено нѣсколько новыхъ рисунковъ и діаграммъ, а также даны послѣднія данныя на 1908 годъ для атомныхъ вѣсовъ элементовъ.

Д. Гарднеръ.

С.-Петербургъ, Сентябрь 1908 г.
Технологическій Институтъ Химическая Лабораторія.

О П Е Ч А Т К И.

<i>Стр.</i>	<i>Строка.</i>	<i>Напечатано:</i>	<i>Должно быть:</i>
25	1 сверху	употребляюся	употребляются
43	9 снизу	примущественно	преимущественно
70	7 »	квр.	квр.
79	2 сверху	постоянно	постоянною
89	7 снизу	хторь	хлорь
109	5 »	го	по
124	18 »	Sb ₂ S	Sb ₂ S ₃
160	7 »	27°	217°
180	6 »	особенностью	особенностью
181	8 сверху	эквивалентная	эквивалентна
231	10 снизу	Реджерсь	Ретжерсь
286	19 »	гидроголф	гидрогелф
395	13 сверху	магнезиц	магнезия
412	1 снизу	линиа	линии
424	18 »	азотносинцовой	азотносинцовой

В. Галакти

О Г Л А В Л Е Н І Е.

Жирнымъ шрифтомъ обозначены параграфы.

	Стран.
Введеніе (1—6)	1
Явленія химическія и физическія (6)	4
Главнѣйшія химическія манипуляціи (7)	5
Перегонка	7
Элементы (8)	8
Кислородъ (9—10)	11
Водородъ (11—13)	15
Законъ сохранения вещества (14)	19
Вода (15—19)	20
Физическія свойства воды (16)	23
Вода въ природѣ (17)	24
Разложеніе воды и ея составъ (18—19)	26
Химическія соединенія и смѣси (20)	29
Явленія, сопровождающія образованіе или разложеніе химическихъ соединеній	31
Объясненіе постоянства состава химическихъ соединеній. Атомная теорія (21—24)	31
Абсолютный вѣсъ атомовъ (22)	33
Химическія формулы (23)	34
Стехиометрическія вычисленія (24)	35
Атомные вѣса элементовъ	37
Хлоръ (25—35)	38
Хлористый водородъ (28—30)	41
Составъ хлористаго водорода. Законы <i>Гей-Люссака</i> и <i>Авогадро</i> (31—33)	45
Правила для опредѣленія молекулярнаго и атомнаго вѣсовъ (34—35)	52
Озонъ (36—37)	54
Формула озона (37)	57
Перекись водорода (38—43)	58
Опредѣленіе молекулярнаго вѣса на основаніи пониженія температуры замерзанія и повышенія температуры кипѣнія (40—43)	62

Бромъ (44—45)	72
Бромистый водородъ (45)	74
Иодъ (46—51)	76
Иодистый водородъ (48)	79
Диссоціація (49—51)	81
Фторъ (52—53)	87
Фтористый водородъ (53)	90
Соединеніе галондовъ между собою (54)	91
Кислородныя соединенія галондовъ (55—62)	92
Окись хлора (55)	92
Хлорноватистая кислота (56)	93
Двуокись хлора (57)	94
Хлористая кислота (58)	96
Хлорноватая кислота (59)	96
Хлорная кислота (60)	97
Кислородныя соединенія брома (61)	98
Кислородныя соединенія іода (62)	99
Номенклатура (63)	100
Обзоръ группы галондовъ (64)	101
Электролитическая диссоціація (65—66)	102
Съры (67—93)	110
Точка перехода (70)	114
Опредѣленіе понятий: устойчивое, метастойчивое и неустойчи- вое состояніе	116
Правило фазъ Дюгембси (71)	117
Съродородъ (72)	123
Примѣненіе съродорода въ анализъ (73)	125
Многосърный водородъ (74)	128
Соединенія съры съ галондами (75)	129
Атомность (эквивалентность) (76)	129
Кислородныя соединенія съры (77—80)	131
Окись съры	131
Сърный ангидридъ (сърный газъ) (78)	132
Сърный ангидридъ (79)	135
Надсѣрный ангидридъ (80)	137
Кислородныя кислоты съры (81)	137
Сърноватистая кислота (82)	138
Гидросърнстая кислота (83)	139
Сърнстая кислота (84)	140
Сърная кислота (85—88)	141
Дымящая сѣрная кислота (89)	151
Хлорангидриды сѣрной кислоты (90)	151
Надсѣрная кислота (91)	153
Политіоновыя кислоты (92)	154

Примѣненіе сѣрноватистонатріевой соли въ объемномъ анализѣ. Йодометрія (93)	155
Селенъ (94)	157
Теллуръ (95)	159
Обзоръ элементовъ группы кислорода (96)	160
Термохимія (97—104)	161
Правило <i>Ле-Шатлье</i> (102)	167
Принципъ подвижнаго равновѣсія (103)	168
Азотъ (105—130)	169
Атмосферный воздухъ (107—109)	171
Аргонъ, гелій и ихъ спутники (110—111)	178
Соединенія азота съ водородомъ (112)	181
Амміакъ (113)	181
Гидразинъ или діамидъ (114)	185
Азотистоводородная кислота (115)	186
Соединенія азота съ галогенами (116—117)	187
Гидроксиламинъ (118)	188
Соединеніе азота съ кислородомъ (119—123)	189
Зависъ азота	189
Оксидъ азота (120)	191
Азотный ангидридъ (121)	193
Двуокисъ азота и азотиоватый ангидридъ (122)	193
Азотный ангидридъ (123)	194
Кислородныя кислоты азота (124—127)	195
Азотноватистая кислота (125)	195
Нитрогидроксиламиновая кислота	196
Азотистая кислота (126)	196
Азотная кислота (127)	198
Производныя кислородныхъ кислотъ азота (128—129)	204
Нѣкоторыя другія соединенія азота (130)	205
Фосфоръ (131—154)	207
Соединенія фосфора съ водородомъ (136—139)	212
Газообразный фосфористый водородъ (136—137)	212
Жидкій фосфористый водородъ (138)	216
Твердый фосфористый водородъ (139)	216
Галогидныя соединенія фосфора (140—143)	217
Треххлористый фосфоръ (140)	217
Пятихлористый фосфоръ (141)	218
Хлорокисъ фосфора (142)	219
Соединенія фосфора съ остальными галогенами (143)	219
Кислородныя соединенія фосфора (144)	219
Фосфористый ангидридъ	220
Фосфорноватая окисъ, четырехокисъ (двуокисъ) фосфора	220
Фосфорный ангидридъ	220
Кислоты фосфора. (145—152)	221

Ортофосфорная кислота (146)	222
Пирофосфорная кислота (147)	225
Метафосфорная кислота (148)	226
Фосфорноватая кислота (149)	227
Метафосфористая кислота (150)	228
Фосфористая кислота (151)	228
Фосфорноватистая кислота (152)	229
Соединения фосфора съ смрой (153)	230
Соединения, заключающія фосфоръ и азотъ (154)	230
Мышьякъ (155—164)	231
Мышьяковистый водородъ (156)	232
Открытие мышьяка (157)	234
Соединения мышьяка съ галогенами (158)	235
Кислородныя соединенія мышьяка (159—160)	236
Мышьяковистый ангидридъ (159)	236
Мышьяковый ангидридъ (160)	237
Кислородныя кислоты мышьяка (161—162)	238
Мышьяковистая кислота (161)	238
Мышьяковая кислота (162)	239
Съристые соединенія мышьяка (163—164)	241
Двусъристый мышьякъ	241
Трехсърнистый мышьякъ	242
Пятернистый мышьякъ	242
Сульфосоли мышьяка (164)	242
Сурьма (165—169)	243
Сурьмянистый водородъ (166)	245
Соединенія сурьмы съ галогенами (167)	245
Соединенія сурьмы съ кислородомъ (168)	246
Сурьмяный ангидридъ и сурьмяная кислота	247
Съристые соединенія сурьмы (169)	248
Висмутъ (170—174)	249
Галогидныя соединенія висмута (171)	250
Кислородныя соединенія висмута (172)	250
Гидраты окисловъ и соли висмута (173)	251
Съристые соединенія висмута (174)	252
Обзоръ группы азота (175)	252
Углеродъ (176—189)	254
Аллотропическія видоизмѣненія углерода	254
Молекулярный и атомный вѣсъ углерода и его химическія свойства (178—179)	260
Соединенія углерода съ водородомъ (180)	262
Соединенія углерода съ галогенами (181)	264
Соединенія углерода съ кислородомъ (182—184)	265
Окисъ углерода (182—183)	265

	Стран.
Угольный ангидридъ, углекислый газъ, углекислота или дву- окись углерода (184)	267
Нѣкоторые другія соединенія углерода (185)	271
Пламя (186—189)	274
Силицій или кремній (190—196)	279
Водородистый кремній (191)	280
Галогидныя соединенія кремнія (192—193)	281
Кислородныя соединенія кремнія (194—195)	283
Кремневый ангидридъ	283
Кремневая кислота (195)	284
Соединенія кремнія съ другими элементами (196)	287
Германій (197)	287
Кислородныя соединенія германія	288
Сѣрнистыя соединенія германія	288
Олово (198—202)	288
Соединенія олова	291
Закисныя соединенія олова (200)	292
Окисныя соединенія олова (201—202)	294
Свинецъ (203—206)	297
Кислородныя соединенія свинца (204)	299
Галогидныя соединенія свинца (205)	301
Другія соли свинца (206)	302
Обзоръ элементовъ группы углерода (207)	303
Способы опредѣленія атомнаго вѣса (208—212)	305 ✓
Періодическая система элементовъ (213—221)	310 ✓
Классификація элементовъ (216)	319 ✓
Примѣненіе періодической системы для установленія атом- наго вѣса элементовъ, для которыхъ извѣстень только эквивалентный вѣсъ (217)	321 ✓
Предсказаніе свойствъ неизвѣстныхъ элементовъ (218)	323 ✓
Примѣненіе періодической системы для исправленія атомныхъ вѣсовъ (219—221)	324 ✓
Правильное измѣненіе фактическихъ свойствъ съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ	324 ✓
Литій (222)	326
Натрій (223—226)	327
Окислы и гидратъ окиси натрія (224)	329
Соли натрія (225—226)	331
Калій (227—231)	340
Кислородныя соединенія калія (228)	341
Соли калія (229—230)	342
Сѣрнистыя соединенія калія (231)	346
Рубидій и цезій (232)	347
Обзоръ группы щелочныхъ металловъ (233)	348
Соли аммонія (234)	349

	Стр.
Растворы солей (235—239)	353
Ацидиметрія и алкалиметрія. Теорія индикаторовъ (240—241)	368
Мѣдь (242—244)	372
Соединенія мѣди (243)	373
Соединенія закиси мѣди	374
Соединенія окиси мѣди (244)	375
Серебро (245—247)	377
Соединенія серебра (246—247)	381
Фотографія (247)	383
Золото (248—251)	387
Проба серебра и золота	389
Записныя соединенія золота (250)	389
Окисныя соединенія золота	390
Обзоръ металловъ группы мѣди (252)	392
Бериллій (253)	393
Магній (254—255)	394
Соли магнія (255)	396
Кальцій, стронцій и барій (256—262)	397
Окислы и гидратъ окиси кальция (257)	397
Соли кальция (258—260)	399
Стронцій (261)	407
Барій (262)	407
Обзоръ группы щелочноземельныхъ металловъ	408
Спектральный анализъ (263—266)	409
Единство матеріи (267)	416
Радиоактивные элементы	418
Цинкъ (268—269)	422
Кадмій (270)	426
Ртуть (271—274)	427
Соединенія закиси ртути (272)	429
Соединенія окиси ртути (273—274)	431
Обзоръ группы (275)	433
Электрохимія (276—281)	434
Боръ (282—283)	451
Галогидныя соединенія бора	452
Кислородныя соединенія бора (283)	453
Алюминій (284—286)	455
Соединенія алюминія (285—286)	458
Галлій, индій, таллій (287—288)	461
Обзоръ группы (289)	463
Элементы рѣдкихъ земель (290)	463
Титанъ, цирконій и торій (291)	467
Ванадій, ніобій, танталъ (292)	470
Хромъ (293—295)	471

	Стран.
Соединенія закиси хрома.	472
Соединенія окиси хрома (294)	472
Хромовая кислота и ея производныя (295).	474
Молибденъ (296).	478
Вольфрамъ (297).	479
Уранъ (298).	480
Обзоръ группы (299)	481
Марганецъ (300—301)	482
Марганцовистая и марганцовая кислоты (301).	484
Жельзо (302—308)	486
Соединенія закиси жельза (306)	495
Соединенія окиси жельза (307—308)	496
Кобальтъ и никкель (309—312)	500
Кобальтъ (309)	500
Закисныя соединенія кобальта	501
Окисныя соединенія кобальта (310)	502
Никкель (311—312)	502
Платиновые металлы (313—319).	504
Рутеній (314)	506
Осмій	506
Родій	507
Иридій	507
Палладій (315)	508
Платина (316)	509
Амміачныя соединенія металловъ VIII-ой группы (317—319)	511
Расширеніе понятія «валентность» (320)	516
Именной указатель	521
Алфавитный указатель	525
Таблица атомныхъ вѣсовъ	xiv
Періодическая система элементовъ	xvi
Графическое изображеніе періодической системы	325
Спектральная таблица.	

Атомные вѣса

по отчету международной комиссиі при Германскомъ
Химическомъ Обществѣ
на 1908 г.

		O = 16.	H = 1.
Азотъ	N	14.01	13.93
Алюминій	Al	27.1	26.9
Аргонъ	Ar	39.9	39.6
Барій	Ba	137.4	136.4
Бериллій	Be	9.1	9.03
Боръ	B	11	10.9
Бромъ	Br	79.96	79.86
Ванадій	V	51.2	50.8
Висмутъ	Bi	208.0	206.9
Водородъ	H	1.008	1.000
Вольфрамъ	W	184.0	182.6
Гадолиний	Gd	156	154.8
Галлій	Ga	70	69.5
Гелій	He	4	4
Германій	Ge	72.5	72
Диспрозий	Dy	162.5	160—170
Европій	Eu	152.0	151.79
Железо	Fe	55.9	55.5
Золото	Au	197.2	195.7
Индій	In	115	114.1
Иридій	Ir	193.0	191.5
Иттербій	Yb	173.0	171.7
Иттрий	Y	89.0	83.8
Йодъ	J	126.97	126.01
Кадмій	Cd	112.4	111.6
Калій	K	39.15	38.85
Кальцій	Ca	40.1	39.7
Кислородъ	O	16.00	15.88
Кобальтъ	Co	59.0	58.55
Кремній	Si	28.4	28.2
Криптонъ	Kr	81.8	81.2
Ксенонъ	X	128	127
Лантанъ	La	138.9	137.9
Литій	Li	7.03	6.98
Магній	Mg	24.86	24.18
Марганецъ	Mn	55.0	54.6
Молибденъ	Mo	96.0	95.3
Мышьякъ	As	75.0	74.4

		O = 16.	H = 1.
Мѣдь	Cu	63.6	63.1
Натрій	Na	23.05	22.88
Неодимъ	Nd	143.6	142.5
Неонъ	Ne	20	19.9
Никкель	Ni	58.7	58.3
Ніобій	Nb	94	93.3
Олово	Sn	119.0	118.1
Осмій	Os	191	189.6
Палладій	Pd	106.5	105.7
Платина	Pt	194.8	193.3
Празодимъ	Pr	140.5	139.4
Радій	Ra	225	223.3
Родій	Rh	103.0	102.2
Ртуть	Hg	200.0	198.5
Рубидій	Rb	85.5	84.9
Рутеній	Ru	101.7	100.9
Самарій	Sm	150.3	149.2
Свинецъ	Pb	206.9	205.35
Селенъ	Se	79.2	78.6
Серебро	Ag	107.93	107.11
Скандій	Sc	44.1	43.8
Стронцій	Sr	87.6	86.94
Сурьма	Sb	120.2	119.3
Сѣра	S	32.06	31.82
Таллій	Tl	204.1	202.6
Танталъ	Ta	181	181.6
Теллуръ	Te	127.6	126.6
Тербій	Tb	159	158.8
Титанъ	Ti	48.1	47.7
Торій	Th	232.5	230.8
Тулій	Tu	171	169.7
Углеродъ	C	12.00	11.91
Уранъ	U	238.5	236.7
Фосфоръ	P	31.0	30.77
Фторъ	F	19	18.9
Хлоръ	Cl	35.45	35.18
Хромъ	Cr	52.1	51.7
Цезій	Cs	132.9	131.9
Церій	Ce	140.25	139.2
Цинкъ	Zn	65.4	64.9
Цирконій	Zr	90.6	89.9
Эрбій	Er	166	164.7

Періодическая система элементов Д. И. Менделѣва по группамъ и рядамъ.

Группы.	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Высшія газообразныя водородистыя соединения.					MX_4	MX_3	MX_2	MX		
Высшіе солеобразующіе окислы.	M	M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_4	
Періоды. Ряды 1		H 1.008								
" 2	He 4.0	Li 7.03	Be 9.1	B 11.0	C 12.0	N 14.04	O 16	F 19		
" 3	Ne 19.9	Na 23.05	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.4	P 31.0	S 32.06	Cl 35.45		
1-ый больш. періодъ.	" 4	Ar 38	K 39.1	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.4	Cr 52.1	Mn 55.0	Fe 56 Co 59 Ni 59 (Cu)
	" 5		Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70.0	Ge 72.3	As 75	Se 79	Br 79.95	
2-й большой періодъ.	" 6	Kr 81.8	Rb 85.4	Sr 87.6	Y 89.0	Zr 90.6	Nb 94.0	Mo 96.0	—	Ru 102 Rh 103 Pd 106.5 (Ag)
	" 7		Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.0	Sn 119.0	Sb 120.0	Te 127	J 127	
" 8	Xe 128	Cs 132.9	Ba 137.4	La 139	Ce 140	—	—	—	—	
" 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
" 10	—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	—	Os 191 Ir 193 Pt 195 (Au)
" 11	—	Au 197.2	Hg 200.0	Tl 204.1	Pb 206.9	Bi 208	—	—	—	
" 12	—	—	Ra 224	—	Th 232	—	U 239	—	—	

ВВЕДЕНИЕ.

1. Химія одна изъ отраслей естественныхъ наукъ, т. е. наукъ, занимающихся описаніемъ предметовъ въ природѣ и изученіемъ законовъ, которымъ слѣдуютъ происходящія въ ней явленія. Познаются эти предметы и явленія при помощи органовъ чувствъ; мы познаемъ при этомъ не самые предметы, но только впечатлѣнія, производимыя ими на наши органы чувствъ. Такъ, напримѣръ, ощущеніе нашими глазами отдаленнаго предмета основано на раздраженіи свѣтовыми лучами слѣпчатой оболочки глаза, причѣмъ это раздраженіе доходитъ до мозга и здѣсь передается нашему сознанию. О непосредственно доступныхъ намъ предметахъ мы получаемъ представленіе посредствомъ прикосновенія или осязанія. Черезъ нервныя окончанія въ пальцахъ осязательныя раздраженія направляются къ мозгу, гдѣ они переходятъ въ ощущеніе. Самъ собою поэтому является вопросъ, дѣйствительно ли предметы, производящіе то или другое впечатлѣніе на наши чувства, таковы, какими мы ихъ ощущаемъ, и существуютъ ли они вообще внѣ нашего сознанія. Естественныя науки не вдаются въ рѣшеніе подобныхъ вопросовъ,— оно составляетъ задачу спекулятивной философіи. Естественныя науки, выражаясь точно, занимаются изученіемъ не самихъ предметовъ, но тѣхъ впечатлѣній, которыя они на насъ производятъ при посредствѣ нашихъ органовъ чувствъ. Впечатлѣнія внѣшнихъ чувствъ замѣняютъ намъ самые предметы, которыхъ мы по существу не знаемъ, и изучаемъ такимъ образомъ эти впечатлѣнія вмѣсто самихъ предметовъ.

2. При систематичномъ описаніи предметовъ во многихъ случаяхъ наблюдается большее или меньшее сходство ихъ, откуда является возможность ихъ классификаціи, т. е. что многіе предметы имѣютъ между собою большее или меньшее сходство, а это даетъ возможность произвести ихъ классификацію, т. е. соединять въ группы однородные предметы и разграничивать отдѣльныя группы.

На основаніи этого естественныя науки раздѣляются на зоологію, ботанику, минералогію, астрономію и т. д.

3. Далѣе, естественно-научное изслѣдованіе опредѣляетъ тѣ отношенія, въ которыхъ предметы находятся между собою, — другими словами, получается изученіе явленій. Небесныя тѣла мѣняютъ свои мѣста одно по отношенію къ другому; вода при охлажденіи превращается въ ледъ; нагрѣтое на воздухѣ дерево сгораетъ. Задача естественныхъ наукъ состоитъ въ подробномъ изученіи и описаніи подобныхъ явленій, въ изслѣдованіи того, какимъ образомъ небесныя тѣла мѣняютъ свое взаимное положеніе, какія обстоятельства способствуютъ замерзанію воды, что дѣлается съ горящимъ деревомъ, при какихъ условіяхъ происходитъ самое явленіе горѣнія и т. д.

Описаніе явленій, а не однихъ только предметовъ, приводитъ ко второму принципу раздѣленія естественныхъ наукъ, а именно, на физику, химію и біологію (т. е. ученіе о жизненныхъ процессахъ, — въ частности фізіологія, патологія и т. д.).

4. Обращаясь къ естественно-научному изслѣдованію, мы не довольствуемся однимъ только точнымъ описаніемъ предметовъ и явленій, но стараемся найти для послѣднихъ объясненіе; это стремленіе объяснять явленія и составляетъ важнѣйшую задачу естественныхъ наукъ. Наблюдая, напр., что свѣтовой лучъ, проходя черезъ кристаллъ исландскаго шпата, расщепляется на два новыхъ луча съ различными свойствами, мы стараемся дать себѣ отчетъ въ томъ, чѣмъ это явленіе обуславливается. Мѣдъ при нагрѣваніи на воздухѣ превращается въ черный порошокъ; въ этомъ случаѣ возникаетъ вопросъ, отчего зависитъ это явленіе. Въ поискахъ за объясненіемъ явленій, мы стараемся проникнуть въ сущность наблюдаемыхъ процессовъ глубже, чѣмъ это достигается при непосредственномъ наблюденіи. Но въ то время, какъ самыя явленія, объясняемыя нами, остаются, какъ показываетъ опытъ, неизмѣнными, объясненіе ихъ подвергается, по мѣрѣ расширенія круга нашихъ знаній, измѣненію. Такъ, напр., превращеніе мѣди при нагрѣваніи въ черный порошокъ въ прежнее время объяснялось тѣмъ, что металлъ терлетъ одну изъ своихъ составныхъ частей; болѣе полное изученіе этого явленія показало наоборотъ, что въ данномъ случаѣ происходитъ поглощеніе мѣдью одной изъ составныхъ частей воздуха.

Ходъ развитія естественно-научныхъ изслѣдованій въ общемъ слѣдующій. Сначала явленіе наблюдается и изучается возможно точно; затѣмъ стараются дать ему объясненіе, для чего предлагается гипотеза, позволяющая дѣлать различныя заключенія и выводы, между прочимъ и такіе, которые могутъ быть провѣрены опытомъ. Если опытъ даетъ результаты, ожидаемые на основаніи гипотезы, она становится все болѣе вѣроятной, и наконецъ, если при помощи данной гипотезы получается возможность связать и объяснить уже цѣлый рядъ явленій, гипотеза становится теоріей.

Въ теченіе девятнадцатаго столѣтія естественно-научное изслѣдованіе достигло большихъ успѣховъ, многочисленныя явленія были разъяснены съ большою степенью вѣроятности. Но все же нельзя отрицать, что теорія еще очень мало проникла въ сущность явленій, и что постоянно представляются такіе вопросы, на которые въ настоящее время мы не можемъ даже рассчитывать найти отвѣтъ. Возвращаясь къ тому же примѣру — нагрѣванію мѣди на воздухъ — мы знаемъ, какой здѣсь происходитъ химическій процессъ, но на дальнѣйшіе вопросы, почему этотъ процессъ протекаетъ именно такъ, а не иначе, или почему образующійся порошокъ обладаетъ чернымъ цвѣтомъ, мы не можемъ дать никакого отвѣта.

5. Движеніе планетъ происходитъ и въ наше время въ томъ же порядкѣ, какъ и во времена Птолемея; при образованіи льда изъ воды наблюдалось всегда одно и то же измѣненіе объема; кристаллическая форма поваренной соли всегда одна и та же; при стораніи дерева получаютъ всегда одни и тѣ же продукты; микроскопическое строеніе листа одного и того же растенія всегда одно и то же и т. д. Такого рода наблюденія приводятъ къ заключенію о постоянствѣ явленій въ природѣ; это постоянство явленій составляетъ всеобщее убѣжденіе и a priori лежитъ въ основаніи всякаго естественно-научнаго изслѣдованія. Если, напр., измѣрены углы у какого-либо кристалла соды, то на основаніи этого измѣренія признается, что у всякаго кристалла соды, гдѣ и когда бы эти кристаллы ни изслѣдовались, плоскости образуютъ точно такіе же углы. Если разъ определено, что чистый винный спиртъ кипитъ при нормальномъ давленіи при 78° , то этимъ заранѣе уже предрѣшается, что всякій винный спиртъ, какого-бы то ни было происхожденія и гдѣ бы его ни изслѣдовали, всегда кипитъ при той же температурѣ.

Явленія химическія и физическія.

6. Выше было указано (3), что описаніе явленій приводитъ къ дѣленію естественныхъ наукъ на физикъ, химию и биологію. Послѣднія, при отграниченіи области химіи, можетъ не приниматься въ расчетъ, но для отдѣленія области химіи отъ области физики необходимо сопоставить ту и другую. Въ общемъ можно сказать, что физика занимается измѣненіями матеріи во времени, химія постоянными измѣненіями (превращеніями) матеріи. Подъ словомъ матерія или вещество мы понимаемъ предметы, доступные нашему наблюденію, независимо отъ ихъ формы. Желѣзо, мраморъ, шелкъ, песокъ, стекло — являются такимъ образомъ матеріей, независимо отъ ихъ видѣнной формы.

Для болѣе точнаго разъясненія различія между временными и постоянными измѣненіями вещества могутъ служить слѣдующіе примѣры.

Кусочекъ платиновой проволоки, помѣщенный въ безцвѣтное пламя газовой горѣлки, накаливается; если затѣмъ вынуть проволоку изъ пламени, то по охлажденіи незамѣтно никакого измѣненія ея. Явленіе это физическое, такъ какъ наблюдаемое измѣненіе, т. е. накаливаніе, составляетъ явленіе временное; какъ только устраняется причина, вызывающая накаливаніе, проволока переходитъ обратно въ первоначальное состояніе.

Введемъ теперь въ пламя лепту магніа; она тотчасъ сгораетъ съ ослѣпительнымъ свѣтомъ и превращается въ бѣлый порошокъ, совершенно отличный отъ первоначальнаго магніа. Въ этомъ случаѣ происходитъ постоянное измѣненіе матеріи и мы имѣемъ явленіе химическое.

Далѣе, возьмемъ два бѣлыхъ кристаллическихъ вещества, нафталинъ и тростниковый сахаръ, и нагремъ каждое изъ нихъ отдѣльно въ ретортѣ съ приемникомъ. Нафталинъ сначала плавится, затѣмъ при повышеніи температуры начинаетъ кипѣть, перегоняется и стучается въ приемникъ, причемъ перегнанннй нафталинъ ничѣмъ не отличается отъ первоначальнаго. Вещество подверглось слѣдовательно, при нагреваніи физическому измѣненію, — плавленію, переходу въ парообразное состояніе и обратному стуженію и затвердванію. Совершенно иначе относится къ нагреванію тростниковый сахаръ. И здѣсь сначала происходитъ плавленіе сахара, но при этомъ онъ бурѣетъ; при дальнѣйшемъ нагреваніи масса все

болѣе темнѣеть, затѣмъ начинается перегоняться коричневая жидкость съ характернымъ запахомъ и въ заключеніи въ репортѣ остается пузыристая углестая масса. Сахаръ претерпѣлъ въ данномъ случаѣ постоянное измѣненіе, слѣдовательно, предъ нами химическое явленіе.

Третьимъ призмѣромъ можетъ служить отношеніе къ электрическому току съ одной стороны металлической проволоки, съ другой стороны подкисленной воды. При прохожденіи тока свойства проволоки измѣняются, но измѣненія эти временныя, прекращающіяся съ момента прекращенія тока, — это явленіе физическое. Въ подкисленной же водѣ токъ вызываетъ выдѣленіе газовъ, обладающихъ совершенно иными свойствами, чѣмъ сама подкисленная вода; получается постоянное измѣненіе вещества, характерное для химическихъ явленій.

Впрочемъ, рѣзкую границу между физическими и химическими явленіями можно провести далеко не всегда, что будетъ ясно изъ дальнѣйшаго изложенія.

Главнѣйшія химическія манипуляціи.

7. Во избѣжаніе повтореній въ дальнѣйшемъ изложеніи укажемъ здѣсь наиболѣе употребительныя химическія манипуляціи.

Раствореніе. Если привести въ соприкосновеніе сахаръ, соль, селитру и т. п., съ водою, можно легко замѣтить, что эти вещества исчезаютъ, тогда какъ вода перенимаетъ ихъ вкусъ и нѣкоторыя другія свойства: эти вещества растворяются въ водѣ. Способность растворенія имѣетъ предѣлы для каждаго изъ этихъ веществъ. Если взять опредѣленное количество воды, и, поддерживая опредѣленную температуру, прибавлять все новыя количества селитры, мы дойдемъ наконецъ до такого момента, когда вода перестанетъ растворять дальнѣйшія количества селитры; растворъ въ такомъ случаѣ дѣлается насыщеннымъ. Растворимость твердыхъ тѣлъ въ большинствѣ случаевъ увеличивается съ повышеніемъ температуры, но для различныхъ веществъ она различна и можетъ колебаться въ очень большихъ предѣлахъ, начиная отъ растворимости во всѣхъ пропорціяхъ и кончая едва замѣтной растворимостью. Такъ, напримеръ, тростниковый сахаръ растворяется въ водѣ въ большихъ количествахъ, тогда какъ песокъ почти вовсе нераство-

римъ въ ней. Жидкости могутъ смѣшиваться между собою или во всѣхъ пропорціяхъ (вода и спиртъ) или онѣ растворяются взаимно въ ограниченныхъ количествахъ. Смѣшаемъ для примѣра воду и эфиръ; при отстаиваніи образуются два слоя: верхній слой — эфиръ съ небольшимъ содержаніемъ воды, нижній — вода, содержащая въ растворѣ небольшія количества эфира. Взаимная растворимость жидкостей также повышается по большей части съ повыше-ніемъ температуры. У газовъ она при этихъ условіяхъ падаетъ. Иногда представляется даже возможность на основаніи различной растворимости производить отдѣленіе веществъ одно отъ другого. Мы имѣемъ, напригѣръ, смѣсь поваренной соли и песка, и требуется отдѣлить эти два вещества одно отъ другого; для этого нужно прибавить къ смѣси воды, которая и растворитъ всю соль. Для удаленія теперь песка нужно жидкость профильтровать, и мы получаемъ прозрачный растворъ соли въ водѣ.

Фильтрованіе. Для этой цѣли берется воронка, которая внутри выстигается непроклееной, или такъ называемой фильтровальной, бумагой; этотъ „фильтръ“ удерживаетъ на своей поверхности твердое вещество (въ данномъ примѣрѣ песокъ) и пропускаетъ растворъ. Менѣе совершеннымъ способомъ отдѣленія является декан-тація или сливаніе, такъ какъ при этомъ почти всегда увлекается часть твердаго остатка. Само собою разумѣется, оба указанныхъ способа не даютъ полного отдѣленія; это достигается промыва-ніемъ, т. е. замѣщеніемъ жидкости, оставшейся между частица-ми твердаго тѣла, другой жидкостью. Если имѣется растворъ соли, то лучше всего промывать чистой водой. Понятно, что при много-кратномъ повтореніи промыванія растворъ соли совершенно уда-ляется. Положимъ, что между частицами твердаго тѣла остался 1 куб. сант. раствора соли; прибавляемъ 9 куб. сант. воды; тогда растворъ доведенъ до $\frac{1}{10}$ своей первоначальной концентраціи. Если твердый остатокъ опять удержитъ 1 куб. сант. и снова будетъ при-бавлено 9 куб. сант. чистой воды, концентрація раствора будетъ уже $\frac{1}{100}$ прежней и т. д. Такимъ образомъ на практикѣ и произ-водится отдѣленіе раствора отъ твердаго остатка.

Кристаллизація. Если растворъ насытитъ при высокой тем-пературѣ и затѣмъ охладитъ, часть раствореннаго вещества выдѣ-ляется въ кристаллическомъ состояніи. Кристаллизація нерѣдко примѣняется для очищенія веществъ.

Перегонка.

Перегонка. Къ этому приему приходится прибѣгать при жидкостяхъ. Жидкость нагревають въ колбѣ или ретортѣ до кипѣнія и стущаютъ образующіеся пары при помощи холодильника. Онъ состоитъ изъ не слишкомъ узкой стеклянной трубки, окруженной болѣе широкой трубкой, черезъ которую протекаетъ вода, охлаждающая внутреннюю трубку. Ступившаяся въ холодильникъ жидкость собирается въ приемникѣ.

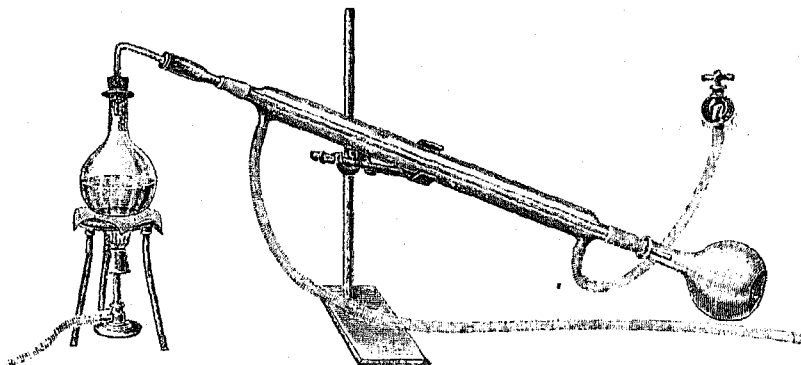


Рис. 1. Перегонка.

При помощи перегонки мы получаемъ возможность отдѣлять летучія вещества отъ нелетучихъ, напр., воду отъ поваренной соли, такъ какъ первая перегоняется въ приемникъ, а соль остается въ колбѣ. Этимъ же способомъ мы можемъ пользоваться для раздѣленія жидкостей различной летучести, напримѣръ, для раздѣленія спирта и воды. Въ началѣ перегонки гонится главнымъ образомъ болѣе летучій спиртъ, подъ конецъ перегоняется вода. Если собрать оба погона отдѣльно, получается приблизительное отдѣленіе; если повторить такую фракціонированную перегонку нѣсколько разъ подъ рядъ, то во многихъ случаяхъ достигается почти полное раздѣленіе двухъ жидкостей.

Возгонка. Нѣкоторыя твердыя вещества, напр. камфора, обладаютъ свойствомъ переходить при нагреваніи, не плавясь, въ парообразное состояніе (при обыкновенномъ давленіи). Если охладить образующіеся пары, взятое вещество осаждается на холодной поверхности приемника непосредственно въ твердомъ состояніи. И

этимъ способомъ удается въ нѣкоторыхъ случаяхъ раздѣлять различные вещества.

Элементы.

8. Если подвергать различные вещества (6) дѣйствию теплоты, электричества, свѣта, или приводить ихъ въ соприкосновеніе съ другими веществами, они перѣдко распадаются на двѣ или нѣсколько различныхъ составныхъ частей. Возьмемъ для примѣра порохъ: обольемъ его водою при помѣшиваніи и слегка нагрежемъ; если смѣсь профильтровать, то оказывается, что нерастворившійся остатокъ на фильтрѣ уже не первоначальный порохъ; при выпариваніи же фильтра получается бѣлое кристаллическое вещество — селитра. Остатокъ на фильтрѣ сушится и затѣмъ взбалтывается съ другимъ растворителемъ—сѣрнистымъ углеродомъ; жидкость фильтруется, и снова получается на фильтрѣ остатокъ въ видѣ черной массы, оказывающейся порошокомъ древеснаго угля. Отфильтрованный сѣрнистый углеродъ при испареніи оставляетъ желтые кристаллы сѣры. Отсюда ясно, что послѣдовательной обработкой водою и сѣрнистымъ углеродомъ порохъ удается разложить на три составныя части, на уголь, сѣру и селитру, изъ которыхъ уголь и сѣра, чѣмъ бы мы на нихъ ни дѣйствовали, уже болѣе не подвергаются разложенію. Селитра, наоборотъ, при сильномъ нагреваніи выдѣляетъ нѣкоторое количество газа, въ которомъ тлѣющая лучинка разгорается. По окончаніи выдѣленія газа остается вещество, которое, будучи обливо крупною сѣрною кислотю, выдѣляетъ бурны пары, чего не наблюдается при обливаніи той же кислотю селитры. Отсюда слѣдуетъ, что селитра при нагреваніи подвергается дальнѣйшему разложенію. Подвергая такимъ же образомъ всевозможныя вещества дѣйствию другихъ самыхъ разнообразныхъ веществъ, приходится подъ конецъ встрѣтиться уже съ такими веществами, которыя ни при какихъ условіяхъ не удается далѣе разложить; такія вещества называются элементами. Несмотря на то, что число различныхъ веществъ (въ смыслѣ 6) чрезвычайно велико, опытъ показываетъ, что число элементовъ сравнительно не велико, именно около семидесяти. Само собою разумѣется, что со временемъ нѣкоторыя изъ веществъ, признаваемыхъ современной химіей за элементы, могутъ оказаться не заслуживающими этого названія. Понятіе объ элементѣ является такимъ образомъ понятіемъ относительнымъ, вполнѣ, однако, опредѣляемымъ современнымъ состояніемъ

нашихъ знаній и совокупностью находящихся въ насъ распоряженіи средствъ для изслѣдованія.

Число элементовъ не подвергается вполне точному опредѣленію съ одной стороны влѣдствіе того, что не всѣ существующія вещества для насъ доступны ¹⁾, съ другой стороны потому, что нѣкоторыя тѣла, которыя считаются въ настоящее время элементами, по видимому несправедливо получили это названіе, такъ какъ не вполне еще удостовѣрена ихъ неразлагаемость при современныхъ средствахъ изслѣдованія.

Въ исторіи химіи имѣется рядъ примѣровъ, что тѣла, считавшіяся первоначально элементами, со временемъ оказывались разлагаемыми на дальнѣйшія составныя части.

Вотъ алфавитный перечень известныхъ въ настоящее время элементовъ:

Азотъ	Итрій	Неонъ	Сурьма
Алюминій	Іодъ	Никкель	Сѣра
Аргонъ	Кадмій	Ніобій	Таллій
Барій	Калій	Олово	Танталъ
Бериллій	Кальцій	Осмій	Теллуръ
Боръ	Кислородъ	Палладій	Титанъ
Бромъ	Кобальтъ	Платина	Торій
Ванадій	Кремній	Празеодимъ	Углеродъ
Висмутъ	Криптонъ	Радій	Уранъ
Водородъ	Ксеноноъ	Родій	Фосфоръ
Вольфрамъ	Лантанъ	Ртуть	Фторъ
Галлій	Литій	Рубидій	Хлоръ
Гелій	Магній	Рутеній	Хромъ
Германій	Марганецъ	Самарій	Цезій
Желѣзо	Молибденъ	Свинецъ	Церій
Золото	Мнпшьякъ	Селенъ	Цинкъ
Индій	Мѣдь	Серебро	Цирконій
Иридій	Натрій	Скандій	Эрбій
Иттербій	Неодимъ	Стронцій	

¹⁾ О внутреннемъ содержимомъ земли извѣстно еще очень мало. Если представить собою всю землю величиной въ апельсинъ, то окажется, что всѣ имѣющіяся у насъ свѣдѣнія о земной корѣ, считая самыя глубокія буровыя скважины, не простираются глубже тонкаго желтаго слоя, образующаго наружную часть корки апельсина.

Изъ даннаго списка видно, что металлы относятся къ элементамъ. Кромѣ того въ немъ помѣщены многія другія вещества, напримѣръ, кислородъ, сѣра, фосфоръ и др., которыя называются неметаллами или металлоидами. Къ этому классу элементовъ относятся нѣкоторые очень важныя тѣла, какъ, напр., кислородъ, образующій соединенія почти со всѣми элементами. Сюда же относятся: углеродъ, существенная составная часть всей организованной матеріи, входящей въ составъ всякаго растительнаго и животнаго организма; затѣмъ сѣра, горящая синимъ пламенемъ, съ образованіемъ газа съ крайне рѣзкимъ и удушливымъ запахомъ; далѣе, хлоръ—газъ желтозеленаго цвѣта, крайне неприятнаго запаха, и др.

Надо замѣтить, что далеко не всѣ элементы встрѣчаются одинаково часто въ доступныхъ намъ частяхъ земнаго шара. Наиболѣе распространенъ кислородъ, входящій въ составъ воздуха, воды, а также и твердой земной коры; онъ составляетъ приблизительно 50% известной намъ части земли. Въ соединеніи съ кремніемъ, алюминіемъ, желѣзомъ, кальціемъ, углеродомъ, магниемъ, натріемъ, калиемъ и водородомъ кислородъ составляетъ 99% земной коры. На долю всѣхъ остальныхъ элементовъ приходится всего 1%, причѣмъ нѣкоторые, хотя и очень распространены, какъ, напр., литій и цезій, но встрѣчаются въ чрезвычайно малыхъ количествахъ, другіе же, какъ, напр., танталъ и ніобій, мало распространены, и то въ очень небольшихъ количествахъ.

Слѣдующая таблица даетъ представленіе о распространенности нѣкоторыхъ, чаще встрѣчающихся элементовъ, въ доступной для насъ части земнаго шара.

	въ земн. корѣ: въ %	въ океанахъ: въ %	въ атмосферѣ: въ %	Среднее: въ %
кислородъ	47.29	85.79	23.00	49.98
кремній	27.21	—	—	25.30
алюминій	7.81	—	—	7.26
желѣзо	5.46	—	—	5.08
кальцій	3.77	0.05	—	3.51
магній	2.68	0.14	—	2.50
натрій	2.36	1.14	—	2.28
калій	2.40	0.04	—	2.23
водородъ	0.21	10.67	—	0.34
титанъ	0.33	—	—	0.30

углеродъ	0.22	0.002	—	0.21
хлоръ	0.01	2.07	}	} 0.15
бромъ	—	0.008		
фосфоръ	0.10	—	—	0.09
марганецъ	0.08	—	—	0.07
сѣра	0.03	0.09	—	0.04
барій	0.03	—	—	0.03
азотъ	—	—	77.00	0.02
хромъ	0.01	—	—	0.01
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

При помощи спектральнаго анализа (263—267) удалось доказать, что на небесныхъ тѣлахъ встрѣчаются тѣ же элементы, какъ и на землѣ, но кромѣ нихъ и другіе элементы, на землѣ неизвѣстные.

Кислородъ.

9. При обыкновенной температурѣ и нормальномъ давленіи кислородъ представляетъ собою газъ безъ цвѣта и запаха; наиболѣе характерное свойство его заключается въ томъ, что тлѣющія или раскаленные тѣла въ немъ разгораются съ обильнымъ выдѣленіемъ свѣта и тепла. Такъ, напримѣръ, тлѣющая лучина ярко загорается въ атмосферѣ кислорода, чѣмъ и пользуются въ качествѣ реакціи на кислородъ.

Кислородъ можетъ быть полученъ различными способами; извѣстенъ цѣлый рядъ веществъ, выдѣляющихъ его при нагреваніи.

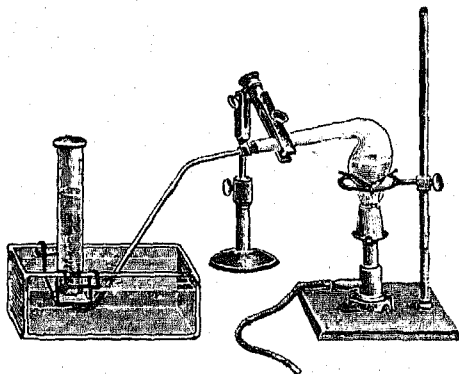


Рис. 2. Полученіе кислорода изъ бертолетовой соли.

1. Беруть порошкообразную красную окись ртути и сильно нагреваютъ ее въ ретортѣ, отъ которой идетъ газоотводная трубка, подведенная въ ваннѣ подъ наполненный водою стеклянный цилиндръ для собиранія газа. При нагреваніи вскорѣ начинается выдѣляться кислородъ, вытѣсняющій воду изъ цилиндра, стѣнки же реторты покрываются каплями металлической ртути (рис. 2).

2. Въ такомъ же приборѣ можно получить кислородъ изъ хлорноватокаліевой соли (бертолетовой соли), а также изъ азотнокаліевой соли (селитры), марганцовокаліевой соли и многихъ другихъ веществъ. Въ лабораторіяхъ для полученія кислорода пользуются обыкновенно бертолетовой солью.

Нѣкоторые вещества выделяютъ свой кислородъ, если ихъ привести въ прикосновеніе съ другими веществами, а именно:

3. двухромокаліевая соль (хромшникъ) или перекись марганца при нагреваніи съ сѣрной кислотой, или

4. окись цинка при нагреваніи въ струѣ хлора.

Кислородъ и азотъ являются главными составными частями атмосфернаго воздуха. Слѣдующій способъ былъ примененъ для раздѣленія этихъ двухъ газовъ Лавуазье въ 1774 году.

Въ реторту *A* съ длинной шейкой, согнутой два раза (рис. 3), кончающейся подъ колоколомъ *PQ* съ воздухомъ, онъ помѣщалъ

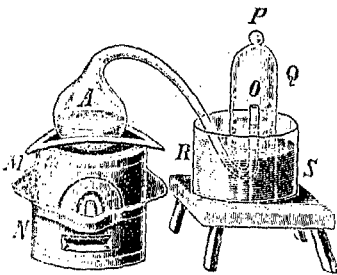


Рис. 3. Поглощеніе кислорода ртутью.

небольшое количество ртути. Колоколь стоялъ въ ваннѣ со ртутью, причемъ отверстіе шейки находилось выше уровня ртути. Реторта нагревалась въ теченіе нѣсколькихъ дней почти до температуры кипѣнія ртути. При этомъ часть воздуха подъ колоколомъ *PQ* исчезла, и оставшіеся газъ обладалъ новыми свойствами, нежели воздухъ; это былъ азотъ. Вместе съ

тѣмъ часть ртути въ ретортѣ превратилась въ красный порошокъ, окись ртути, которая при болѣе сильномъ нагреваніи выделяла кислородъ.

Кислородъ получается теперь въ большихъ количествахъ по способамъ, описаннымъ въ 108 и 204.

Физическія свойства кислорода слѣдующія: удѣльный вѣсъ его, принимая плотность воздуха за 1, равенъ 1.10535, по отношенію же къ водороду онъ равенъ 15.88. Одинъ литръ кислорода при 0° и 760 мм. ртутнаго давленія вѣситъ 1.4296 грм. Кислородъ можетъ быть сгущенъ въ жидкость; критическая температура ¹⁾ его

¹⁾ Критическая температура газа—та температура, выше которой онъ ни при какомъ давленіи не превращается въ жидкость.

—118°; критическое давление 50 атмосферъ. Удельный вѣсъ жидкаго кислорода 1.124 (по отношенію къ водѣ), температура кипѣнія—182.95° при 745.0 мм.; цвѣтъ его снѣговатый. Жидкій кислородъ удается получить въ количествѣ нѣсколькихъ литровъ, причемъ оказывается возможнымъ сохранить его и при обыкновенномъ давленіи, въ особьхъ сосудахъ Дьюара, представляющихъ собою колбы съ двойными стѣнками, между которыми имѣется вакуумъ (рис. 4). 100 литровъ воды растворяютъ при 0° 4.89 л. кислорода; далѣе онъ отчасти растворимъ въ спиртѣ и въ расплавленномъ серебрѣ; при застываніи послѣдняго растворенный кислородъ быстро выдѣляется (въ количествѣ почти десятирнаго объема металла), причемъ на поверхности серебра образуются своеобразныя выпуклости („разбрызгиваніе“ серебра).

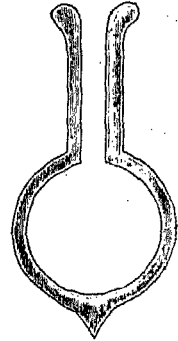


Рис. 4. Дьюара сосудъ.

Было уже упомянуто (7), что растворимость газовъ уменьшается съ повышеніемъ температуры. Зависимость между растворимостью газа и давленіемъ, подъ которымъ онъ находится, выражается въ томъ, что растворимость газа пропорціональна давленію. Это такъ называемый законъ Генри (Henry). Такъ, напр., если мы увеличиваемъ давленіе въ a разъ, то и растворимость увеличивается во столько же разъ, т. е. въ a разъ. А такъ какъ и количество газа, занимающаго опредѣленный объемъ, въ свою очередь пропорціонально давленію, получается возможность формулировать законъ Генри еще иначе: объемъ газа, растворимый въ опредѣленномъ количествѣ жидкости, не зависитъ отъ давленія. Законъ этотъ строго вѣренъ при малой растворимости газа; если же она велика, напр., 100 объемовъ на 1 объемъ жидкости, получаютъ значительныя отклоненія. Слѣдуетъ упомянуть еще о другомъ способѣ выраженія того же закона: концентраціи газа въ газовомъ пространствѣ и въ растворѣ находятся въ постоянномъ отношеніи. Подъ концентраціей понимается количество газа въ граммахъ въ единицѣ объема (1 куб. сант.).

10. Изъ химическихъ свойствъ кислорода самымъ важнымъ является его способность поддерживать горѣніе. Приведемъ нѣсколько примѣровъ:

Древесный уголь горитъ на воздухѣ сравнительно слабо, безъ большого выдѣленія свѣта; въ атмосферѣ же кислорода онъ ярко

разгорается. Сѣра, горящая на воздухѣ слабымъ пламенемъ, въ кислородѣ горитъ яркимъ синимъ пламенемъ, фосфоръ горитъ въ кислородѣ съ ослѣпительнымъ свѣтомъ. Если стальную часовую пружину раскалить и внести въ сосудъ съ кислородомъ, она энергично горитъ, разсыпая искры раскаленной окалины. Цинкъ также горитъ съ ослѣпительнымъ свѣтомъ. Во всѣхъ этихъ случаяхъ продуктомъ горѣнія являются новыя вещества, вполне отличныя отъ исходныхъ, такъ что мы имѣемъ дѣло съ постоянными превращеніями, т. е. съ химическими явленіями. При горѣніи угля получается газъ, уже не способный поддерживать горѣнія, производящій муть въ известковой водѣ и называемый углекислотой. При горѣніи сѣры образуется газъ, съ удушливымъ запахомъ, называемый сѣрнистымъ газомъ. При горѣніи фосфора получается бѣлый хлопьевидный порошокъ — фосфорный ангидридъ. Наконецъ, при горѣніи желѣза образуется черный спекійся порошокъ, такъ называемая окалина, образующаяся въ видѣ искръ также при ковкѣ желѣза.

Возникаетъ вопросъ, что же собственно происходитъ при всѣхъ этихъ явленіяхъ. Прежде всего оказывается, что вѣсь продуктовъ горѣнія болѣе вѣса сгорающихъ веществъ.

Увеличеніе вѣса вещества при горѣніи можетъ быть доказано различными способами.

Веруть, напр., обыкновенный подковообразный магнитъ, прикасаются имъ къ желѣзнымъ опилкамъ и привѣшиваютъ къ вѣсамъ, уравнившіяся магнитъ, съ висящими на немъ опилками, гирями на другой чашкѣ. Затѣмъ подводятъ горѣлку и сжигаютъ опилки, причемъ вѣсы по охлажденіи перевѣшиваются въ сторону магнита. Тоже самое явленіе наблюдается при горѣніи мѣди. Чтобы убѣдиться въ увеличеніи вѣса при горѣніи въ томъ случаѣ, когда образуются исключительно газообразные продукты, зажигаютъ на вѣсахъ свѣчу, пропуская продукты горѣнія — водяные пары и угольную кислоту — черезъ слой негашеной извести, которая поглощаетъ оба эти вещества. Известь помѣщается на вѣсахъ надъ горящей свѣчей.

Ближайшее изслѣдованіе показываетъ, что привѣсъ при горѣніи обуславливается тѣмъ, что во всѣхъ продуктахъ горѣнія, кромѣ самого сгорѣвшаго вещества, имѣется еще кислородъ, и что при горѣніи образуются соединенія взятыхъ веществъ съ кислородомъ. Напр., цинкъ при горѣніи образуетъ бѣлый порошокъ — окись цинка, соединеніе цинка съ кислородомъ, въ чемъ легко убѣдиться, такъ какъ при пропусканіи газообразнаго хлора черезъ нагрѣтую въ трубкѣ окись цинка кислородъ выдѣляется обратно (9. 4). Со-

единенія элементовъ съ кислородомъ называются окислами, самый процессъ носить названіе окисленія.

При горѣніи на воздухѣ различныя вещества соединяются исключительно съ кислородомъ, но и азотъ воздуха при этомъ нагревается и потребляетъ часть тепла, развивающагося при горѣніи. Поэтому при горѣніи веществъ на воздухѣ температура повышается менѣе, чѣмъ при горѣніи въ чистомъ кислородѣ; а такъ какъ выдѣленіе свѣта въ свою очередь зависитъ отъ температуры, то горѣніе въ чистомъ кислородѣ гораздо ярче, чѣмъ на воздухѣ.

Для того, чтобы установить, какіе элементы заключаются въ томъ или другомъ соединеніи, можно въ общемъ пользоваться слѣдующими двумя методами.

Во первыхъ, можно разложить вещество на его составныя части и опредѣлить, какіе именно элементы входятъ въ составъ его — это такъ называемый аналитическій методъ. По второму методу—синтетическому, составъ веществъ устанавливается путемъ соединенія элементовъ. Въ приведенномъ выше (8) опытѣ Лавуазье составъ полученнаго краснаго порошка опредѣляется при помощи разложенія при сильномъ нагреваніи, причемъ образуются ртуть и кислородъ.

Съ другой стороны можно получить красный порошокъ окиси ртути изъ кислорода и ртути путемъ нагреванія при болѣе низкой температурѣ. Первый случай представляетъ собою примѣръ анализа, второй—синтеза.

В о д о р о д ъ .

11. Водородъ есть газъ безъ цвѣта и запаха, рѣдко встрѣчающійся въ природѣ въ свободномъ состояніи,—а именно вмѣстѣ съ другими газами въ нѣкоторыхъ вулканахъ, и кромѣ того онъ образуется при процессахъ гніенія. Водородъ очень распространенъ въ видѣ соединеній съ другими элементами (8).

Водородъ получается различными способами, прежде всего простымъ разложеніемъ нѣкоторыхъ водородистыхъ соединеній.

1. Если подвергнуть подкисленную воду дѣйствию электрическаго тока, то на отрицательномъ полюсѣ (катодѣ) выдѣляется водородъ.

2. Водородистый палладій разлагается при нагреваніи на палладій и водородъ (315).

Однако, обычные способы получения свободного водорода основаны на другомъ принципѣ, а именно на косвенномъ разложеніи соединений водорода, дѣйствіемъ на нихъ другихъ веществъ. Изъ этихъ способовъ можно указать на слѣдующіе:

3. Дѣйствіе цинка на разбавленную сѣрную кислоту (89). Это и есть обычный способъ получения водорода.

4. Дѣйствіе цинковыхъ или алюминіевыхъ стружекъ на растворъ ѣдкаго кали или гашеную известь.

5. Дѣйствіе натрія или калия на воду или на спиртъ.

6. При нагреваніи порошкообразнаго металлическаго магнія съ водой также выделяется водородъ, въ особенности въ присутствіи небольшого количества хлористаго магнія, въ которомъ растворяется окись магнія, образующаяся на поверхности металла. (См. также 305).

12. Физическія свойства водорода слѣдующія:

Водородъ, самое легкое изъ всѣхъ извѣстныхъ веществъ: удѣльный вѣсъ его (по отношенію къ воздуху) всего 0.06949; 1 литръ водорода при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 0.0899 грм., вслѣдствіе своей легкости онъ прилагается для наполненія воздушныхъ шаровъ. Водородъ трудно сгущается въ жидкость; въ 1898 году Дьюару удалось получить водородъ въ видѣ жидкости, въ количествѣ 50 куб. с. Для этого газообразный водородъ, находившійся подъ давленіемъ въ 180 атмосферъ, онъ подвергалъ охлажденію до—205° при помощи жидкаго воздуха, быстро испарявшагося въ вакуумъ и затѣмъ крайне быстро уменьшалъ давленіе, выпуская водородъ черезъ малое отверстіе. Въ механической теоріи тепла доказывается, что расширеніе газа, вызванное внезапнымъ уменьшеніемъ давленія, сопровождается значительнымъ поглощеніемъ тепла и обуславливаетъ, слѣдовательно, весьма сильное пониженіе температуры. Критическая температура водорода только на 30—32° выше абсолютнаго нуля (— 273°); критическое давленіе его равняется приблизительно 15 атмосферамъ. Жидкій водородъ представляетъ собою безпѣвную жидкость, кипящую при — 252.5°; удѣльный вѣсъ его = 0.07 при темп. кипѣнія и 0.086 при темп. замерзанія (по отношенію къ водѣ), т. е. гораздо меньше, нежели у всѣхъ остальныхъ извѣстныхъ жидкостей.

При быстромъ испареніи жидкаго водорода при давленіи въ 30—40 мм. Дьюару удалось получить водородъ въ твердомъ состояніи; температура твердаго водорода приблизительно 16° (абсо-

лотной температуры), теплота испарения жидкого водорода равняется 200 калориям, т. е. очень значительна. Этимъ и объясняется то обстоятельство, что колба съ жидкимъ водородомъ покрывается снаружи слоемъ жидкаго воздуха, который быстро затвердѣваетъ. Въ водѣ водородъ мало растворимъ; при 0° въ 100 л. растворяется 2.15 л. газа, въ спиртѣ растворимость немного бѣльшая.

13. Химическія свойства. Водородъ соединяется съ меньшимъ числомъ элементовъ, чѣмъ кислородъ. При высокой температурѣ онъ обладаетъ способностью соединяться съ кислородомъ, причѣмъ сгораетъ безцвѣтнымъ пламенемъ съ образованіемъ воды и выдѣленіемъ большого количества тепла. Эта реакція служитъ для открытія водорода.

Если направить струю водорода на мелко раздробленную платину (губчатую платину или платиновую чернь, 316), онъ загорается (см. 25). Это объясняется тѣмъ, что губчатая платина сгущаетъ на своей поверхности кислородъ, который въ такомъ состояніи обладаетъ способностью вступать въ соединеніе. Платина при этомъ не претерпѣваетъ никакихъ измѣненій. Подобныя химическія реакціи, при которыхъ вещество дѣйствуетъ, повидимому, однимъ только своимъ присутствіемъ, называются каталитическими или контактными. Въ большинствѣ подобныхъ случаевъ удалось, однако, доказать, что вещество, обладающее каталитическими свойствами (катализаторъ), все же принимаетъ участіе въ реакціи (въ данномъ случаѣ оно сгущаетъ кислородъ), но по окончаніи реакціи остается безъ измѣненія. Извѣстны катализаторы какъ ускоряющіе, такъ и замедляющіе теченіе реакціи.

Высокой температурой пламени водорода пользуются для плавленія платины, кварца и др., а также для полученія такъ называемаго Друммондова свѣта. Для этой цѣли пропускаютъ кислородъ въ пламя водорода и накаливаютъ этимъ пламенемъ до бѣла кусокъ негашеной извести.

Смѣсь водорода съ кислородомъ называется гремучимъ газомъ. Для сжиганія его пользуются слѣдующимъ приборомъ. Черезъ *W* выпускаютъ во-

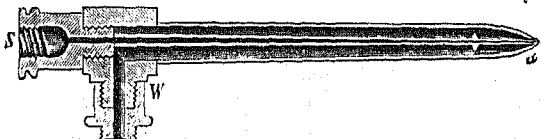


Рис. 5. Кранъ для сжиганія гремучаго газа.

рододъ, зажигаемый при выходѣ его въ *a*; затѣмъ выпускаютъ черезъ *S* кислородъ. Оба газа смѣшиваются только въ пламени, вслѣдствіе чего устраняется всякая опасность взрыва.

Смѣсь водорода и кислорода, особенно въ пропорціи 2 об. Н на 1 об. О (гремучій газъ), при зажиганіи тотчасъ же со взрывомъ образуетъ водяной паръ. Опытъ этотъ можно произвести совершенно безопасно, если взять цилиндръ съ широкимъ отверстиемъ и не слишкомъ большого размѣра. При опытѣ получается громкій ударъ, обуславливаемый тѣмъ, что водяной паръ въ моментъ своего образования занимаетъ при высокой температурѣ горѣнія гораздо большій объемъ, нежели смѣсь обонхъ первоначальныхъ газовъ, и вытѣсняетъ вслѣдствіе этого сильнымъ толчкомъ находящійся передъ нимъ воздухъ. Если производить взрывъ въ замкнутомъ сосудѣ, ударъ не слышенъ (сравнить, напр., рис. 12).

Температура, до которой приходится нагревать гремучій газъ для получения взрыва, приблизительно 700° . При болѣе низкой температурѣ оба элемента также могутъ соединяться, но это происходитъ не мгновенно, какъ при взрывѣ; тѣмъ ниже температура, тѣмъ медленнѣе происходитъ соединеніе. Поэтому, если гремучій газъ въ теченіе нѣсколькихъ лѣтъ не претерпѣваетъ никакихъ измѣненій, это слѣдуетъ приписать именно той чрезвычайной медленности, съ которой процессъ протекаетъ при обыкновенной температурѣ.

Слѣдующее вычисленіе лучше всего поясняетъ сказанное. *Боденштейнъ* констатировалъ, что при нагреваніи гремучаго газа въ продолженіе 50 минутъ до 509° , 0.15 его объема образуютъ воду. Далѣе извѣстно, что при паденіи температуры на 10° химическая реакція протекаетъ приблизительно въ два раза медленнѣе. При 499° реакція требуетъ 100 минутъ для того, чтобы тѣ же 0.15 об. газа обратились въ воду. При обыкновенной температурѣ, напр., при 9° , та же реакція потребовала бы такимъ образомъ $50.2 \frac{509-9}{10} = 50.2^{50}$ минутъ, т. е. приблизительно 1.06×10^{14} лѣтъ

Тотже самое можно сказать и о другихъ химическихъ реакціяхъ. Если, напр., дерево, сѣра и т. д. быстро сгораютъ при высокихъ температурахъ, то на основаніи сказаннаго мы должны допустить, что тотъ же процессъ горѣнія происходитъ и при обыкновенной температурѣ, но протекаетъ такъ медленно, что совершенно ускользаетъ отъ нашего вниманія; тѣмъ не менѣе *Моассану* удалось доказать, что уголь при 100° , а сѣра при обыкновенной температурѣ очень медленно окисляются въ струѣ кислорода.

Помимо способности соединяться съ свободнымъ кислородомъ, водородъ обладаетъ свойствомъ отнимать послѣдній и отъ его соединеній; дѣйствіе водорода на различныя вещества посктъ въ общемъ названіе возстановленія. При помощи этой реакціи часто получается возможность опредѣлить, содержится ли кислородъ въ данномъ веществѣ, такъ какъ послѣдній во многихъ случаяхъ способенъ образоватъ съ водородомъ воду. Возьмемъ для примѣра окисъ мѣди; если помѣстить ее въ трубку, черезъ которую при нагрѣваніи пропускается водородъ, черезъ нѣкоторое время черный порошокъ окиси мѣди переходитъ въ красную металлическую мѣдь, а въ холодной части трубки скопляются капли воды. Подобнымъ способомъ можно возстановлять различныя другіе окислы, напримѣръ, окисъ желѣза, свинца и др.

Законъ сохраненія вещества.

14. Изучая процессы окисленія и возстановленія, описанныя въ 13, количественно, т. е. опредѣляя вѣсовыя количества веществъ, вступающихъ во взаимодѣйствіе, можно констатировать одинъ изъ важнѣйшихъ законовъ химіи. Возьмемъ, напримѣръ, опредѣленное количество порошкообразной мѣди, помѣстимъ ее въ трубку и взвѣсимъ все вмѣстѣ; затѣмъ пропускаемъ черезъ мѣдь при нагрѣваніи кислородъ. Опытъ долженъ быть поставленъ такъ, чтобы объемъ кислорода, соединяющагося съ мѣдью, могъ быть съ точностью опредѣленъ. Черезъ нѣкоторое время, послѣ образованія извѣстнаго количества окиси мѣди, трубки дають охладиться и снова ее взвѣшиваютъ; при этомъ наблюдается прибыль въ вѣсѣ, точно отвѣчающая вѣсу израсходованнаго кислорода. Если теперь черезъ ту же трубку съ окисью мѣди пропускать при нагрѣваніи водородъ, окисъ мѣди возстановляется до металлической мѣди; опытъ опять ставится такимъ образомъ, чтобы объемъ водорода, израсходованнаго на возстановленіе, могъ быть измѣренъ, возстановленіе же продолжается до полного превращенія всей окиси мѣди въ металлическую мѣдь. Взвѣсивъ опять трубку съ мѣдью, находимъ, что вѣсъ ея равняется вѣсу трубки съ мѣдью до опыта. Образующаяся при реакціи вода пропускается черезъ крѣпкую сѣрную кислоту или негашеную известь, которая ее поглощаетъ; такимъ образомъ вѣсъ воды также можетъ быть вычисленъ и оказывается равнымъ

убыли въ вѣсѣ окиси мѣди при переходѣ ея въ металлическую мѣдь + вѣсѣ израсходованнаго водорода.

Въ этомъ примѣрѣ общій вѣсѣ веществъ, взятыхъ въ реакцію и полученныхъ послѣ нея, остается одинаковымъ. Вѣсѣ мѣди + вѣсѣ израсходованнаго кислорода равняется вѣсу окиси мѣди; вѣсѣ окиси мѣди + вѣсѣ израсходованнаго водорода равенъ вѣсу мѣди + вѣсѣ воды, а полученная въ результатѣ металлическая мѣдь вѣситъ столько же, сколько вѣсила первоначально взятая мѣдь. Такимъ образомъ можно переводить вещества въ различныя соединенія, причемъ вѣсѣ ихъ не измѣняется. Явленіе это наблюдается при всѣхъ химическихъ превращеніяхъ, и самый фактъ выражается слѣдующимъ образомъ: вещество (или матерія) не уничтожается, т. е. она не исчезаетъ и не творится. Этотъ законъ установленъ въ химіи Лавуазье (1743—1794).

Убѣжденіе о невозможности творенія и уничтоженія матеріи господствовало еще во времена греческихъ философовъ—положеніе это составило во всѣ времена основу философскаго мышленія. Заслуга Лавуазье заключается въ томъ, что онъ научилъ примѣнять на практикѣ принципъ неуничтожаемости матеріи, исходя изъ того, что вѣсѣ есть неизбѣжный атрибутъ всякой матеріи, (что въ его время не было еще всеобщимъ убѣжденіемъ) и что поэтому общій вѣсѣ веществъ, участвующихъ въ реакціи, долженъ быть одинаковъ до реакціи и послѣ нея.

Теорія познанія учитъ, что принципъ неуничтожаемости матеріи лежитъ а priori въ основѣ нашего мышленія. Нѣтъ ничего неправильнѣе предположенія, что этотъ принципъ выведенъ экспериментальнымъ путемъ; наоборотъ, мы убѣждаемся въ вѣрности опытныхъ результатовъ, констатируя, насколько они согласуются съ этимъ принципомъ.

Сказанное можно пояснить вышеприведеннымъ примѣромъ объясненія и возстановленія мѣди. Непосредственный опытъ показываетъ, что вѣсѣ мѣди + вѣсѣ кислорода не вполнѣ равны вѣсу образующейся окиси мѣди. При повтореніи опыта получаютъ каждый разъ незначительныя отклоненія, которыя объясняются несовершенствомъ нашихъ измѣрительныхъ и вѣсовыхъ приборовъ, такъ какъ съ увеличеніемъ ихъ точности, результаты все болѣе приближаются къ полному равенству вѣсовыхъ количествъ до и послѣ опыта. Достигнуть абсолютнаго равенства однако никогда не удастся.

В о д а.

15. Въ теченіе многихъ вѣковъ вода считалась элементомъ, и только въ 1781 г. *Кавендишъ* открылъ, что вода образуется при взрывѣ смѣси водорода съ воздухомъ или кислородомъ. Будучи отверженцемъ несостоятельной теоріи (106), онъ не могъ видѣть всего

значенія своего открытія. Въ 1783 г. *Лавуазье* повторилъ этотъ опытъ и призналъ его за реакцію синтеза воды, что согласно съ современными взглядами. Рис. 6 показываетъ постановку опыта.

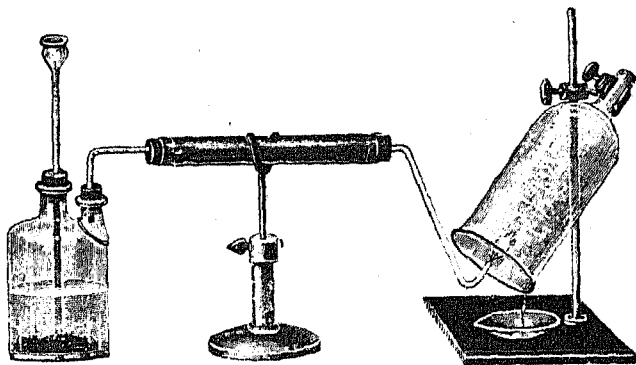


Рис. 6. Синтезъ воды.

Въ двугорлой вульфовой стеклянкѣ выдѣляется водородъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты на цинкъ; для сушенія газъ пропускается черезъ горизонтальную трубку, наполненную хлористымъ кальціемъ или кусками пемзы, пропитанной сѣрной кислотой. Высушенный водородъ зажигается, при горѣннн образуется вода, осаждающаяся на стѣнкахъ стекляннаго колокола.

Помимо этого непосредственнаго синтеза воды изъ элементовъ, ее можно получать и другими способами; такъ, напр., многія соединенія выдѣляютъ при нагреванн воду (синіе кристаллы мѣднаго купороса и т. п.). Что вода образуется при дѣйствіи водорода на кислородныя соединенія (13), мы видѣли при возстановленн окиси мѣди. Вода можетъ образоваться и при обратномъ процессѣ, т. е. при дѣйствіи кислорода на водородистыя соединенія, примѣромъ чего можетъ служить горѣнне спирта.

Вода можетъ, наконецъ, образоваться и при взаимодействіи водородистаго соединенія съ кислороднымъ, примѣрбъ, при пропусканн амміака (III) черезъ нагрѣтую окись мѣди.

Однако, всѣ указанные синтетическіе способы полученія воды, и многіе другіе, имѣютъ только теоретическій интересъ. Даже для полученія химически чистой воды неходятъ изъ имѣющейся въ природѣ воды; послѣдняя содержитъ въ растворѣ различныя твердыя вещества и газы, отъ которыхъ ее освобождаютъ такъ называемой

перегонкой или дистилляцией. Приборъ для перегонки воды изображенъ на рисункѣ 7.

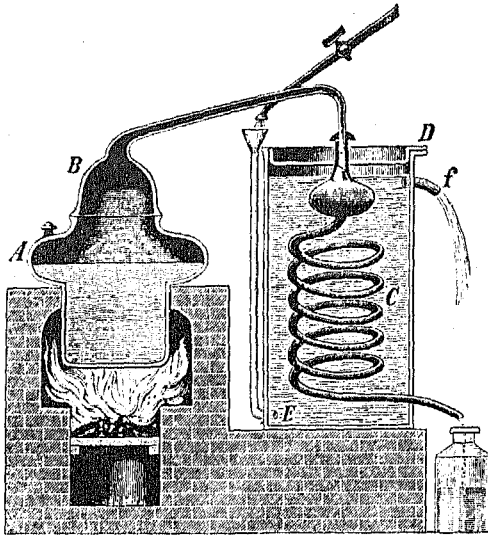


Рис. 7. Очищеніе воды перегонкой.

Въ перегонномъ кубѣ *A*, подогреваемомъ снизу, вода доводится до кипѣнія, причемъ сначала выдѣляются растворенные въ ней газы; горячій водяной паръ поступаетъ черезъ шлемъ *B* въ змѣвикъ *C*, охлаждаемый въ сосудѣ *D* водою; сгущенная вода стекаетъ въ подставленную бутылъ. Твердыя вещества, бывшія въ растворѣ, остаются послѣ перегонки въ кубѣ. Въ сосудѣ *D* холодная вода поступаетъ снизу черезъ *E*, нагрѣтая (съ меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ), вытекаетъ сверху черезъ *F*. Такимъ образомъ горячій водяной паръ встрѣчаетъ воду, температура которой тѣмъ ниже, чѣмъ дальше онъ успѣлъ пройти по змѣвику, причемъ происходитъ постепенное его сгущеніе въ воду. (Принципъ встрѣчныхъ токовъ).

Для полного очищенія воды отъ растворенныхъ въ ней газовъ и твердыхъ веществъ въ большинствѣ случаевъ одной перегонки недостаточно; послѣднюю повторяютъ еще разъ, лучше всего въ платиновомъ аппаратѣ со змѣвикомъ изъ того же металла или изъ чистаго олова, причемъ средняя фракція собирается отдѣльно и составляетъ наиболее чистую воду.

Лучшимъ критеріемъ для опредѣленія чистоты воды служитъ измѣреніе ея сопротивленія при пропусканіи электрическаго тока. Самая чистая, полученная до сихъ поръ вода почти совершенно не проводитъ электрическаго

тока. Коллежъ нашелъ, что электропроводность такой воды $k=0.04 \times 10^{-6}$ при 18° , если принять за единицу электропроводность тѣла, столбъ котораго, длиною въ 1 сантим. и съ поперечнымъ сѣченіемъ въ 1 кв. сантим., имѣеть сопротивление въ 1 омъ. Сравнимъ сопротивление такой воды съ сопротивленіемъ мѣди: 1 куб. мм. подобной воды при 0° имѣеть такое же сопротивление, какъ мѣдная проволока того же сѣченія длиною въ 40 милліоновъ километровъ, которая дала бы 1000 оборотовъ вдоль земного экватора. Самые незначительные слѣды солей или даже одно прикосновеніе съ атмосфернымъ воздухомъ значительно уже повышаютъ электропроводность воды.

Физическія свойства воды.

16. При обыкновенной температурѣ вода представляетъ собою жидкость безъ запаха и вкуса, безцвѣтную въ тонкихъ слояхъ; слой воды толщиною въ 26 метровъ имѣеть темно-синюю окраску. Термометрическая шкала *Celsius* установлена по физическимъ константамъ воды, температура замерзанія которой принимается равной 0° , а температура кипѣнія равной 100° ; обѣ эти точки находятся въ зависимости отъ атмосфернаго давленія. Вода обладаетъ рѣдкимъ свойствомъ, именно представляетъ при опредѣленной температурѣ максимумъ плотности (минимумъ объема); въ то время какъ объемъ почти всѣхъ другихъ веществъ при повышеніи температуры возрастаетъ, здѣсь имѣется уменьшеніе объема до температуры $3,945^\circ$; далѣе, при повышеніи температуры объемъ воды увеличивается; при повышеніи давленія точка замерзанія понижается на $0,0075^\circ$ на каждую атмосферу; отсюда понятно, что ледъ таетъ, если его подвергнуть дѣйствию высокаго давленія. При переходѣ воды въ ледъ, объемъ ея значительно увеличивается (приблизительно на 9%). Одинъ объемъ воды при 0° даетъ 1.09082 объема льда при той же температурѣ.

Теплоемкость воды значительно выше, чѣмъ большинства другихъ веществъ; скрытая теплота ея плавленія равна 79 калоріямъ; скрытая теплота испаренія равна 536 калоріямъ. Вода представляетъ собою наиболѣе распространенный растворитель; огромное число веществъ въ ней болѣе или менѣе легко растворяется. Нѣкоторыя жидкости смѣшиваются съ нею во всѣхъ пропорціяхъ, другія не смѣшиваются (7).

Замѣчательныя физическія свойства воды играютъ въ природѣ большую роль, о чемъ подробно говорится въ физикѣ, метеорологіи и геологіи, такъ что мы можемъ ограничиться здѣсь только нѣкоторыми указаніями. Значительное увеличеніе объема при переходѣ воды въ ледъ, вслѣдствіе котораго

уменьшается удѣльный вѣсъ ея, обуславливаетъ то, что ледъ плаваетъ на поверхности воды, между тѣмъ какъ подъ льдомъ вода остается жидкою. Температура нижнихъ слоевъ воды рѣдко падаетъ ниже 4° Ц. Такъ какъ слои, достигшие этой температуры, оказываются болѣе тяжелыми, то они опускаются внизъ, и влѣдствіе плохой теплопроводности вышележащихъ слоевъ ограждаются отъ дальнѣйшаго охлажденія.

Этимъ объясняется то, что зимою рѣки и моря не замерзаютъ въ сплошныя массы льда, что неминуемо имѣло бы мѣсто, если бы ледъ былъ тяжелѣе воды и если бы максимальная плотность ея не была выше 0° . Поверхностное замерзаніе воды не только даетъ возможность существованія воднымъ животнымъ, но имѣетъ и большое вліяніе на климатъ. Если бы зимою воды замерзали до самаго дна, то, несмотря на большую скрытую теплоту плавленія и теплоемкость воды, лѣтняго тепла не хватало бы для того, чтобы расплавить всю ея массу; тогда въ нашемъ умѣренномъ поясѣ господствовалъ бы такой же климатъ, какъ и въ полярныхъ странахъ, и большая часть Европы была бы необитаема. Съ другой стороны, расширеніе воды при замерзаніи является важнымъ факторомъ при вывѣтриваніи горныхъ породъ. Вода въ видѣ дождя и т. д. проникаетъ въ трещины; при ея замерзаніи влѣдствіе огромной силы, съ которой происходитъ ея расширеніе, трещины увеличиваются пока наконецъ горная порода окончательно не расколется.

Въ качествѣ растворителя вода также вліяетъ крайне разнообразно на различные минералы и представляетъ собою въ этомъ отношеніи тоже существенный геологическій факторъ.

Вода въ природѣ.

17. Въ природѣ вода никогда не встрѣчается въ химически чистомъ состояніи, но всегда содержитъ какъ суспензированные вещества, такъ и въ растворѣ различные твердыя и газообразныя вещества. Самая чистая природная вода — дождевая, такъ какъ она въ силу условій образованія подвергается перегонкѣ, т. е. благодаря теплу солнечныхъ лучей вода на поверхности земли испаряется, спускается въ болѣе холодныхъ слояхъ воздуха и затѣмъ падаетъ на землю въ видѣ дождя. Однако, и дождевая вода заключаетъ въ себѣ частички пыли (въ большихъ городахъ конечно больше, чѣмъ на открытыхъ поляхъ) и различные газы изъ воздуха, и кромѣ того постоянно слѣды аммиачныхъ солей.

Рѣчная и ключевая вода содержитъ въ 10,000 частей 1—20 ч. твердыхъ веществъ, главнымъ образомъ известковыя соли, причемъ, если послѣднихъ много, вода называется жесткой (259). Кромѣ того вода растворяетъ немного углекислоты и воздуха, придающихъ ей характерный освѣжающій вкусъ; перегнанная вода безъ вкуса.

Колодезная и ключевая вода употребляются преимущественно какъ питьевая вода. Если она выходитъ на дневную поверхность въ такомъ мѣстѣ, гдѣ почва загрязнена гниющими органическими остатками (напр., почва большинства городовъ), она вредна для здоровья, главнымъ образомъ вѣдѣние присутствія въ ней бактерий. Такую воду можно сдѣлать годной для питья пропускаемъ черезъ глиняный фильтръ *Пастера-Шамберлена* (рис. 8). Главная часть этого фильтра — полый цилиндръ изъ фарфоровой глины (*c, d*), оканчивающийся насадкой (*f*). Фильтруемая вода поступаетъ снаружи (изъ пространства *e*) во внутреннюю часть цилиндра и затѣмъ выходитъ черезъ нижнее отверстие (*i*). Для соединенія фильтра съ водопроводомъ цилиндру помѣщаютъ во второй, болѣе широкій металлическій цилиндръ, снабженный внизу паральной партзкой. Между нижнимъ краемъ второго цилиндра и фарфоровой насадкой помѣщается каучуковое кольцо (*h*), затѣмъ на него плотно навинчивается металлическая гайка (*g*); такимъ образомъ образуется пространство (*e*) между обоями цилиндрами, снизу плотно закрытое. Отъ верхняго конца наружнаго цилиндра идетъ соединительная трубка къ водопроводному крану; вода поступаетъ въ фильтръ черезъ отверстие *a*.

Въ большихъ городахъ оказалась практичнѣе установка общаго фильтра, изъ котораго вода при помощи трубъ подается въ отдѣльныя жилища помѣщенія.

Со времени устройства подобныхъ водопроводовъ число заболѣваній эпидемическими болѣзнями значительно сократилось.

Нѣкоторыя воды содержатъ различныя вещества, сообщающія имъ опредѣленный вкусъ или цѣлебныя свойства,—такія воды носятъ названіе минеральныхъ водъ. Составъ минеральныхъ водъ весьма разнообразенъ, смотря по количеству и по качеству растворенныхъ веществъ. Различаютъ, напримѣръ, воды соленыя, содержащія въ растворѣ поваренную соль, горькія воды, содержащія соли магнія, сѣрные воды, содержащія сѣроводородъ, кислыя воды съ растворенной въ нихъ углекислотой, желѣзистыя воды, въ которыхъ содержатся соединенія желѣза, и многія другія. По-

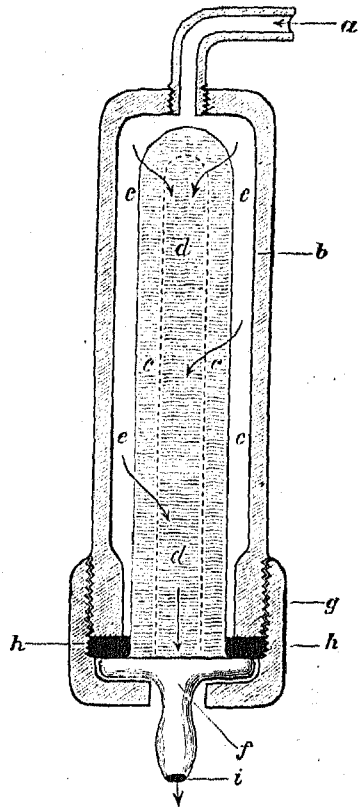


Рис. 8. Фильтръ Пастера-Шамберлена.

дробные анализы минеральных водъ различныхъ курортовъ имѣются въ специальныхъ сочиненіяхъ по бальнеологіи.

Морская вода содержитъ около 3.52% солей, въ томъ числѣ 2.7% поваренной соли; затѣмъ въ морской водѣ открыто до 30 различныхъ другихъ элементовъ, хотя большинство изъ нихъ найдено въ очень ничтожныхъ количествахъ.

Выше (16) было указано, что вполне чистая вода синяго цвѣта. Цвѣтъ воды рѣкъ, озеръ и морей однако различный, начиная отъ чистаго синяго цвѣта до коричневаго со всевозможными между ними оттѣнками. Это разнообразіе оттѣнковъ обуславливается содержаніемъ въ водѣ желтовато-коричневыхъ гуминовыхъ (болотистыхъ) веществъ, или чрезвычайно мелкими частицами взвѣшеннаго въ водѣ ила; и тѣ и другія вещества сообщаютъ желтобурую окраску. Различные синіе, зеленые и коричневыя оттѣнки естественныхъ водъ получаются вслѣдствіе разнообразныхъ комбинацій синяго цвѣта чистой воды съ желтымъ и коричневымъ.

Разложеніе воды и ея составъ.

18. Выше уже было упомянуто, что вода образуется при соединеніи водорода съ кислородомъ; и обратно, воду можно разложить на обѣ эти составныя части.

Для этого воду помѣщаютъ въ колбу *A* (рис. 9), доводятъ ее до кипѣнія и пропускаютъ по проволокамъ *abc* сильный электрическій токъ; при этомъ

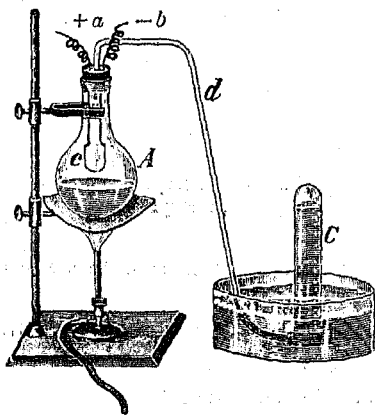


Рис. 9. Разложеніе воды при помощи раскаленной платины.

тонкая платиновая проволока *c* раскаляется и разлагаетъ благодаря своей высокой температурѣ часть водяного пара на водородъ и кислородъ, которые выходятъ черезъ трубку *d* и собираются въ цилиндрѣ *C*. Получаемая при этомъ смѣсь газовъ представляетъ собою гремучій газъ (15), въ чемъ нетрудно убѣдиться, если зажечь эту смѣсь.

Многіе металлы разлагаютъ воду съ выдѣленіемъ свободнаго водорода, причемъ металлъ соединяется съ кислородомъ. Калий и натрій разлагаютъ воду уже при обыкновенной температурѣ (11); желѣзо и цинкъ и нѣкоторые дру-

гіе металлы производятъ разложеніе воды только при болѣе высокой температурѣ, — желѣзо, напр., только при краспокалильномъ жарѣ.

19. Разсмотримъ теперь количественный составъ воды, т. е. установимъ, въ какомъ отношеніи водородъ въ водѣ находится къ кислороду. Для этого можно воспользоваться какъ аналитическими, такъ и синтетическими способами.

а) Аналитическій способъ. Если пропустить черезъ слабо подкисленную (напр., сѣрной кислотой) воду электрическій токъ (281), вода разлагается. Газы, выдѣляющіеся на электродахъ при разложеніи, собираются отдѣльно, причемъ получается 1 объемъ

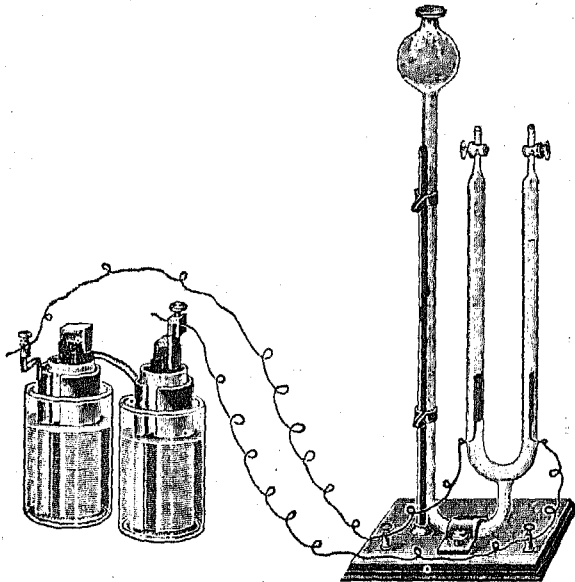


Рис. 10. Разложеніе воды при помощи гальваническаго тока.

кислорода на 2 об. водорода. На рис. 10 изображенъ приборъ для разложенія воды гальваническимъ токомъ.

Извѣстно, что 1 литръ водорода вѣситъ 0.0899 грм., а одинъ литръ кислорода—1.4296 грм.; отсюда вѣсъ 2 об. водорода будетъ относиться къ вѣсу 1 об. кислорода какъ 2×0.0899 къ 1.4296 или 1 : 7.943.

б) Синтетическій способъ. Для этого еще въ 1820 г. *Берцелиусъ*, а въ 1834 г. *Дюма* и *Стасъ*, пользовались возстановленіемъ окиси мѣди водородомъ. Навѣска хорошо высушенной окиси мѣди нагревается въ струѣ водорода; при этомъ образуется вода, которая собирается и взвѣшивается. Вѣсъ кислорода, выдѣливша-

гося изъ окиси мѣди, узнается по разности между вѣсами взятой окиси мѣди и получающейся металлической мѣди. Вѣсъ же водо-

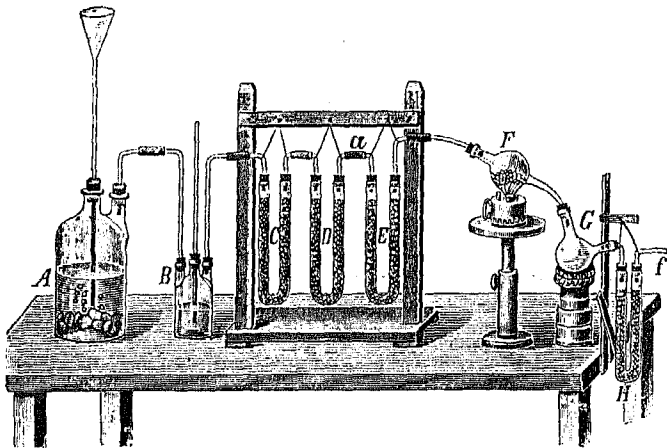


Рис. 11. Синтезъ воды по Дюма и Стасу.

рода въ образовавшейся водѣ опредѣляется по разности между вѣсомъ образовавшейся воды и вѣсомъ израсходованнаго кислорода.

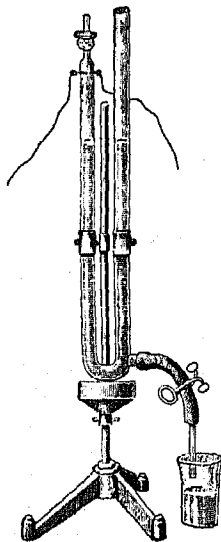


Рис. 12. Синтезъ воды въ приборѣ Гофмана.

На рис. 11 изображенъ приборъ, которымъ пользуются для этого опыта. Въ стеклянкѣ *A* дѣйствиемъ разведенной сѣрной кислоты на цинкъ получается водородъ, онъ промывается послѣдовательно въ стеклянкѣ съ марганцово-каліевою солью *B*, затѣмъ сушится въ U-образныхъ трубкахъ *C*, *D* и *E* хлористымъ кальціемъ, сѣрною кислотой и фосфорнымъ ангидридомъ. Въ *F* находится тщательно взвѣшенный, вмѣстѣ съ трубкой, окисъ мѣди. Образующаяся вода стучается въ *G*, а не успѣвшій стучиться водяной паръ поглощается въ U-образной трубкѣ *H*. По окончаніи опыта трубка *F* еще разъ взвѣшивается вмѣстѣ, а также *G* и *H*; полученные измѣненія въ вѣсѣ даютъ количество образовавшейся воды. *Дюма* и *Стасъ* по этому способу нашли, что 100 вѣсовыхъ частей воды состоятъ изъ 11.136 вѣс. частей водорода

и 88.864 вѣс. частей кислорода, т. е. что вѣсовое отношеніе этихъ элементовъ $= 1 : 7.980$; въ предѣлахъ погрѣбности опыта это совпадаетъ съ результатомъ, полученнымъ по предыдущему методу.

Другой синтезъ воды, по способу *Люфмана*, очень удобенъ въ качествѣ лекціоннаго опыта. Берется смѣсь водорода и кислорода и опредѣляется, въ какихъ объемныхъ отношеніяхъ эти газы соединяются при пропусканіи индукціонной искры. Приборъ изображенъ на рис. 12.

Въ колѣно U-образной трубки, закрывающееся при помощи крана, вводятъ надъ ртутью въ различныхъ объемныхъ отношеніяхъ водородъ и кислородъ, второе открытое колѣно закрывается пробкой; затѣмъ пропускаютъ индукціонную искру. Опытъ показываетъ, что только въ томъ случаѣ не остается свободныхъ газовъ, если объемы водорода и кислорода были взяты въ отношеніи $2 : 1$. Послѣ взрыва стѣнки трубки покрываются мелкими каплями образовавшейся воды. Если же это отношеніе не было соблюдено, послѣ взрыва остается избытокъ того или другого газа.

Какъ синтезъ, такъ и анализъ воды приводятъ къ заключенію, что вода имѣетъ постоянный составъ, а именно состоитъ изъ 2 частей водорода и 1 части кислорода по объему, или изъ 1 части водорода и 7.943 частей кислорода по вѣсу.

Химическія соединенія и смѣси.

20. Разсматривая воду, мы познакомились съ веществомъ, отличающимся по многимъ и существеннымъ свойствамъ отъ тѣхъ элементовъ, изъ которыхъ она состоитъ; далѣе, мы видѣли, что элементы эти въ водѣ находятся въ постоянныхъ вѣсовыхъ отношеніяхъ. Такихъ веществъ извѣстно очень много. Сюда относятся, напримѣръ, окисъ мѣди, окисъ ртути, сѣрная кислота, хлорноватокалиевая соль, новаренная соль, сода и многія другія вещества, о которыхъ выше упоминалось. Во всѣхъ этихъ веществахъ, какимъ бы способомъ они ни были получены, анализъ и синтезъ указываютъ постоянное отношеніе заключающихся въ нихъ элементовъ. Такія вещества носятъ названіе химическихъ соединеній.

Кромѣ указанныхъ выше признаковъ — отличіе свойствъ отъ свойствъ элементовъ, входящихъ въ ихъ составъ, и постоянство состава — химическія соединенія обладаютъ постоянными физическими свойствами. Вода при томъ же давленіи имѣетъ всегда оди-

высокия температуры замерзанія и кипѣнія, какимъ бы способомъ она ни была получена; поваренная соль кристаллизуется всегда въ тѣхъ же кристаллографическихъ формахъ, сода растворяется въ водѣ при одной и той же температурѣ всегда въ одинаковыхъ количествахъ и т. д.

Если элементы или соединенія приводятся во взаимное прикосновеніе и между ними не происходитъ никакого химическаго взаимодѣйствія, получается смѣсь этихъ элементовъ или соединеній; число возможныхъ смѣсей, само собою разумѣется, безгранично. Смѣси отличаются отъ соединеній слѣдующими признаками.

Въ смѣси въ главныхъ и важнѣйшихъ чертахъ повторяются свойства составныхъ частей. Разсмотрѣнный нами выше порошокъ представляетъ собою смѣсь сѣры, угля и селитры; селитра растворима въ водѣ, сѣра въ сѣроуглеродѣ, уголь нерастворимъ ни въ той ни въ другой жидкости. Тѣ же свойства эти составныя части обнаруживаютъ и въ порошокѣ. Въ смѣси порошка сѣры и металлическаго желѣза можно при помощи луны легко отличить желтыя зерна сѣры и черныя частицы желѣза; послѣднее можно изъ этой смѣси извлечь помощью магнита, сѣру можно извлечь раствореніемъ въ сѣроуглеродѣ, въ которомъ желѣзо нерастворимо. Но если нагрѣть смѣсь изъ 7 частей желѣза и 4 частей сѣры, она раскаляется съ выдѣленіемъ большого количества тепла и получается новое вещество, сѣристое желѣзо, съ совершенно новыми свойствами; оно уже не притягивается магнитомъ, нерастворимо въ сѣроуглеродѣ и подъ луной оказывается однородной, спекшеюся массой. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ удается раздѣлить смѣсь на ея составныя части механическимъ путемъ, напр., отборкой отдѣльныхъ частей при помощи луны, просѣваніемъ, обработкой растворителями, отмучиваніемъ и т. д.

Для смѣси не требуется постоянства состава; такъ, напр., известно много разныхъ сортовъ пороха, отличающихся только отношеніемъ составныхъ частей. Если смѣшать 1 часть сѣры съ 100 частями желѣзныхъ опилокъ, или наоборотъ 1 ч. желѣзныхъ опилокъ съ 100 ч. сѣры—мы въ обоихъ случаяхъ имѣемъ смѣсь сѣры и желѣза, хотя и не съ одинаковыми, но все же съ аналогичными свойствами.

Далѣе, смѣси не всегда обладаютъ постоянными физическими свойствами. Температура кипѣнія воды постоянна, температура кипѣнія смѣси бензола и скипидара постепенно повышается по мѣрѣ

отгонки болѣе летучей составной части (бензола). Температура плавленія сѣры постоянна и можетъ быть опредѣлена съ большою точностью; температура плавленія смѣси олова и свинца различна въ зависимости отъ вѣсовыхъ отношеній обоихъ элементовъ; при нѣкоторыхъ пропорціяхъ трудно даже точно опредѣлять эту температуру, такъ какъ вмѣсто плавленія происходитъ только размягченіе сплава.

Изъ всего сказаннаго можно себѣ составить ясное понятіе о различіи между химическимъ соединеніемъ и смѣсью. Известны однако случаи, когда трудно бываетъ произвести такое разграниченіе и опредѣлить, имѣется ли смѣсь или химическое соединеніе. Такіе примѣры встрѣчаются въ дальнѣйшемъ изложеніи. Есть, впрочемъ, одинъ признакъ, рѣзко отличающій соединеніе отъ смѣси, а именно, имѣетъ ли данное вещество постоянный составъ при полученіи его различными путями, или не имѣетъ его.

Явленія, сопровождающія образованіе или разложеніе химическихъ соединеній.

Наиболѣе простымъ случаемъ будетъ повышение или пониженіе температуры, т. е. выдѣленіе или поглощеніе тепла (тепловой эффектъ). Иногда повышеніе температуры сопровождается выдѣленіемъ свѣта. Реакціи разложенія или соединенія иногда протекаютъ такъ бурно, что сопровождаются взрывомъ. Въ другихъ случаяхъ при химическихъ процессахъ выдѣляется электричество. Все сказанное можно обобщить слѣдующимъ образомъ: при всѣхъ химическихъ превращеніяхъ происходитъ измѣненіе запаса энергіи взаимодействующихъ веществъ.

Объясненіе постоянства состава химическихъ соединеній. Атомная теорія.

21. Было уже упомянуто, что постоянство состава есть основной признакъ всякаго химическаго соединенія. Этотъ законъ постоянства состава былъ окончательно доказанъ *Пру* въ началѣ девятнадцатаго вѣка, а въ 1807 г. для этого закона было дано *Дальтономъ* объясненіе, принимаемое и въ настоящее время и являющееся основой современной теоретической химіи.

Въ нашемъ представленіи мы можемъ допустить дѣлимость матеріи до безконечности; всегда даже самую маленькую часть, которая въ дѣйствительности можетъ быть получена, мы можемъ пред-

ставить себѣ раздѣленной на бесконечно большое число еще меньших частей.

Однако, еще въ древнія времена допускалось, что необходимо гдѣ нибудь долженъ существовать предѣлъ дѣлимости и этимъ предѣломъ считали атомы.

Въ пятую вѣкъ до Р. Х. существовала элейская философская школа (получившая названіе отъ города Элен), главнымъ представителемъ которой былъ Парменидъ. Онъ училъ, что все существующее нельзя себѣ представить иначе, какъ неизмѣнимымъ; измѣненіе существующаго, которое имѣетъ съ тѣмъ признавалось не возникающимъ и не измѣняющимся, учене это считало совершенно недоступнымъ пониманію. Эти тезисы признавали до извѣстной степени за аксіомы, т. е. за истины, данныя a priori, для которыхъ невозможно дать какія либо доказательства. Правда, ежедневный опытъ показывалъ противное, т. е. что существующее подвергается измѣненіямъ, но это приводило элейцевъ къ заключенію, что все, что человѣкъ наблюдаетъ, нужно считать кажущимся.

Кромѣ того, имѣются еще три теоріи, предложенныя также въ пятую столѣтію до Р. Х. съ цѣлью согласованія ученія о неизмѣнимости существующаго съ опытомъ, доказывающимъ постоянныя его измѣненія. Эти теоріи принадлежатъ Эмпедоклу, Анаксагору и атомистамъ. Левкиппу и Демокриту. Неизмѣнимость существующаго по этимъ теоріямъ объясняется иначе и переносится на неизмѣримо малыя неизмѣняющіяся и неуничтожаемыя составныя части матеріи; всякое измѣненіе считается обусловленнымъ взаимнымъ перемѣщеніемъ этихъ мельчайшихъ составныхъ частицъ. Эмпедоклъ и Анаксагоръ считали эти составныя части дѣлимыми до бесконечности; напротивъ, атомисты признавали, что вселенная построена изъ недѣлимыхъ частичекъ—атомовъ, состоящихъ изъ одного и того же первичнаго вещества, но различныхъ по величинѣ и формѣ.

Этимъ объясненіемъ атомистовъ воспользовался *Дальтонъ* (1766—1844) для доказательства постоянства вѣсовыхъ отношеній элементовъ. По его представленію атомы отдѣльныхъ элементовъ имѣютъ различныя вѣса, атомы одного и того же элемента обладаютъ одинаковымъ вѣсомъ. Соединеніе двухъ элементовъ можетъ произойти только въ томъ случаѣ, если соединятся атомы этихъ элементовъ.

Такое соединеніе двухъ или болѣе атомовъ называется молекулой или частицей. Очевидно, изъ такого представленія непосредственно вытекаетъ законъ постоянства вѣсовыхъ отношеній (постоянства состава): если окись мѣди образуется такимъ образомъ, что одинъ атомъ мѣди соединяется съ однимъ атомомъ кислорода, причѣмъ образуется одна частица окиси мѣди, то, очевидно, составъ окиси мѣди долженъ быть постояннымъ. *Дальтонъ* кромѣ того сдѣ-

лать изъ своей теоріи еще другой выводъ и подтвердить его опытнымъ путемъ. Онъ замѣтилъ, что кислородъ соединяется не только съ однимъ опредѣленнымъ количествомъ окиси азота, но и съ двойнымъ количествомъ его, но не съ промежуточными количествами; при изслѣдованіи болотнаго газа и мыслороднаго газа, которые оба состоятъ только изъ углерода и водорода, *Далтонъ* показалъ, что второй изъ нихъ на то же самое вѣсовое количество водорода содержитъ двойное количество углерода. Совершенно ясно, какимъ образомъ эти наблюденія объясняются при помощи атомной теоріи: въ первомъ случаѣ на 1 атомъ углерода приходится n атомовъ, а во второмъ— $2n$ атомовъ водорода.

Наблюденія *Далтона* позднѣе были подтверждены и пополнены, главнымъ образомъ, благодаря работамъ *Берцелиуса*. Въ настоящее время признается слѣдующій общій законъ: „Если два вещества A и B (простыя или сложныя) образуютъ между собою нѣсколько опредѣленныхъ соединеній $A_n B_m$, $A_p B_r$ и т. д., то, выразивши составъ всѣхъ этихъ соединеній такъ, чтобы количество (вѣсовое или объемное) одной составной части было величиной постоянной A , мы замѣчаемъ всегда, что во всѣхъ соединеніяхъ AB_n , AB_p . . . количества другой составной части B находятся между собою въ неизмѣримыхъ отношеніяхъ, а именно, обыкновенно, въ простыхъ кратныхъ отношеніяхъ, т. е. что $a:b$. . . (или $m:n$ относится къ $r:q$) какъ цѣлыя числа; напримѣръ, какъ 1:2 . . . или 2:3 . . . или 3:4 . . .“. Это такъ называемый законъ кратныхъ отношеній (законъ *Далтона*).

Абсолютный вѣсъ атомовъ.

22. Абсолютный вѣсъ атомовъ точно неизвѣстенъ; онъ такъ ничтожно малъ, что до сихъ поръ еще не удалось установить величину и вѣсъ атома — а, слѣдовательно, и молекулы. Онъ опредѣляются лишь весьма приблизительно.

Слѣдующія данныя могутъ дать представленіе объ этихъ величинахъ.

1. Нѣкоторые вещества, напримѣръ, мускусъ, нѣкоторые органическія сѣрнистыя соединенія и др. обладаютъ крайне интенсивнымъ запахомъ. *Бертело* показалъ, что нѣкоторые вещества можно ощущать даже въ количествѣ 10^{-14} гр., причемъ дѣйствуетъ не менѣе одной молекулы.

2. Нѣкоторые органическія краски, какъ, напримѣръ, фуксинъ, очень интенсивны. Если приготовить растворъ фуксина концентраціи 7×10^{-6} гр.

на 1 куб. сант., то окрашивание ясно заметно в одной капле раствора (35 капель приходится на 1 куб. сант.). Отсюда заключаем, что глаз не способен видеть 2×10^{-7} гр. фуксина. Отсюда следует, что молекула фуксина имеет вес не больше указанного. Однако, при флуоресцирующих веществах мы можем идти еще дальше. *Стринг* показал, что раствор флуоресцина при концентрации 10^{-15} гр. на 1 куб. сант. еще обладает заметной желтовато-зеленой флуоресценцией в фокусе пучка сходящихся световых электрических лучей. Здесь объем жидкости составлял не больше 1 куб. мм., т. е. явление обуславливается 10^{-18} гр., что и отвечает максимальному весу одной молекулы.

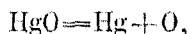
3. Принято, что молекулы газа свободно двигаются во всех направлениях. Вследствие этого молекулы должны часто сталкиваться между собою. От величины газовых молекул будет зависеть и длина пути, который они могут пройти без того, чтобы столкнуться. Длина пути газовых молекул — как это подробно доказывается в физике — может быть вычислена на основании измерений диффузии, теплопроводности и внутреннего трения газов, а на основании этих данных можно вывести заключение и о величине или объеме газовых молекул. *Валь-дэрг-Ваальс* получил следующие данные: число молекул в одном куб. мм. воздуха при 0° и 760 мм. давления выражается числом из 17-ти цифр; между тем один куб. мм. воздуха имеет всего $1,3 \times 10^9$ гр. Для веса одного атома водорода получается число порядка 10^{-21} мгр.

Химические формулы.

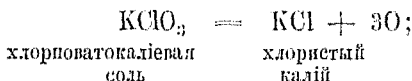
23. Абсолютный вес атомов, таким образом, известен только приблизительно; тем не менее удалось различными путями, с которыми мы познакомимся в дальнейшем изложении, установить с большой точностью относительные веса атомов различных элементов, принимая произвольно вес атома какогонибудь одного элемента за единицу. Эти относительные веса носят название атомных весов и выражаются определенными символами, введенными *Берцелиусом* и служащими для обозначения соединений и для формулирования химических процессов. Такой знак не только определяет данный элемент, но и обозначает относительный вес атома. Например, если атомный вес мёди 63.3, атомный вес кислорода 16, то знак Cu указывает 63.3 весовых частей мёди, а знак O—16 весовых частей кислорода. Установлено, что в оксиде один атом мёди соединен с одним атомом кислорода; отсюда оксид мёди выражается формулой CuO. Эта формула показывает во первых, что данное вещество состоит из мёди и кислорода, и во вторых, что 1 атом мёди (=63.3 весовых частей) соединен в ней с 1 атомом кислорода

(=16 вѣсовыхъ частей). Во многихъ соединеніяхъ заключается по нѣсколько атомовъ того же элемента; это выражается соответствующимъ числомъ справа внизу у знака. Сѣрная кислота, на примѣръ, въ одной молекулѣ содержитъ 2 атома водорода (H), 1 атомъ сѣры (S) и 4 атома кислорода (O). Ея формула, слѣдовательно, H_2SO_4 .

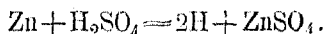
Химическія реакціи также легко выражаются этими формулами. Разложеніе окиси ртути на кислородъ и ртуть выражается слѣдующимъ образомъ:



разложеніе хлорноватокаліевой соли на кислородъ и хлористый калий выражается уравненіемъ:



полученіе водорода изъ цинка и сѣрной кислоты выражается уравненіемъ:



Въ химическихъ уравненіяхъ, согласно закону уничтожаемости матеріи, атомы и число ихъ по обѣимъ сторонамъ знака равенства должны быть одинаковы.

Кромѣ атомныхъ вѣсовъ въ прежнее время часто пользовались эквивалентными вѣсами (Verbindungsgewichte), подъ которыми понимаются тѣ вѣсовые количества элементовъ, которые могутъ соединяться съ однимъ и тѣмъ же вѣсовымъ количествомъ элемента, служащаго для сравненія. Одна вѣсовая часть водорода соединяется, на примѣръ, съ 35,5 вѣс. част. хлора и 8 вѣс. част. кислорода; эти вѣсовые количества водорода, хлора и кислорода взаимно эквивалентны. Атомный вѣсъ равенъ эквивалентному вѣсу или его простому кратному.

Стехиометрическія¹⁾ вычисленія.

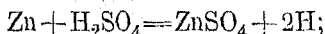
24. Если извѣстны формулы соединеній — съ установленіемъ послѣднихъ мы неоднократно встрѣтимся въ дальнѣйшемъ изложеніи—и атомные вѣса содержащихся въ нихъ элементовъ, нетрудно вычислить вѣсовые количества вступающихъ въ реакцію веществъ. Нѣсколько примѣровъ лучше всего пояснятъ это.

¹⁾ Отъ греческаго слова στοιχείον = элементъ; μετρέω = измѣрять. Стехиометрія—искусство химическаго измѣренія.

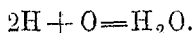
1. Требуется рѣшить, сколько литровъ кислорода при 0° и 760 мм. давленія можно получить разложеніемъ 1 килограмма окиси ртути. Атомный вѣсъ ртути 200, атомный вѣсъ кислорода 16, т. е. $\text{HgO} = 200 + 16$; изъ этихъ 216 вѣсовыхъ частей HgO можно получить 16 вѣсовыхъ частей кислорода, а изъ 1 килограмма (1000 грм.), получится $\frac{1000 \times 16}{216} = 74.07$ грм. А такъ какъ 1 литръ кислорода при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 1.4296 грм., то полученные 74.07 грм. будутъ занимать объемъ въ $\frac{74.07}{1.4296} = 51.8$ литра.

2. Сколько образуется воды изъ водорода, получаемого дѣйствіемъ сѣрной кислоты на 1 килограммъ цинка?

Дѣйствіе цинка на сѣрную кислоту выражается уравненіемъ:



горѣніе водорода и образованіе воды идетъ по уравненію:

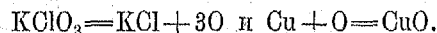


Изъ этихъ уравненій видно, что водородъ, получаемый при помощи одного атома цинка, можетъ образовать 1 молекулу воды, т. е. на каждый атомъ цинка получается 1 молекула воды. Атомный вѣсъ цинка 65, а молекулярный вѣсъ воды 18, т. е. 65 вѣсовыхъ частей цинка отвѣчаютъ 18 вѣсовымъ частямъ воды, откуда

1 кгтр. цинка отвѣчаетъ $\frac{1000 \cdot 18}{65} = 276.9$ грм. воды.

3. Сколько требуется граммовъ хлорноватокаліевой (бертолетовой) соли для полученія такого количества кислорода, при помощи котораго можно было бы окислить 500 грм. мѣди въ окись мѣди?

Здѣсь мы встрѣчаемся со слѣдующими уравненіями:



Отсюда видно, что при помощи кислорода, получаемого изъ одной молекулы бертолетовой соли, можно окислить 3 атома мѣди, т. е. на 3 атома мѣди приходится израсходовать 1 молекулу хлорноватокаліевой соли, молекулярный вѣсъ которой равенъ (атомный вѣсъ калия К 39, атомный вѣсъ хлора Cl 35.5):

$$39 + 35.5 + 3 \times 16 = 122.5;$$

атомный вѣсъ мѣди 63; на 63 вѣсовыхъ части мѣди расходуется $\frac{122.5}{3} = 40.8$ грм. бертолетовой соли. Отсюда на 500 грм. мѣди потребовалось бы $\frac{500 \times 40.8}{63} = 323.8$ грм. хлорноватокалиевой соли.

При большинствѣ химическихъ вычислений примѣняются граммъ-молекулы, т. е. молекулярные вѣса соединений, выраженные въ граммахъ; *Оствальдъ* предложилъ для этой цѣли сокращенное выраженіе „моль“ (Mol). Одна граммъ-молекула окиси мѣди представляетъ собою $63 + 16 = 79$ грм.

Молекулярный вѣсъ, выраженный въ миллиграммахъ, называется миллимоль или миллиграммъ-молекула, встрѣчается также выраженіе киломоль или килограммъ-молекула и т. д.

Атомные вѣса элементовъ.

Въ настоящее время атомные вѣса элементовъ опредѣляются по атомному вѣсу кислорода, принимаемому равнымъ 16; эти вѣса приведены въ особой таблицѣ въ началѣ книги; въ той же таблицѣ даны атомные вѣса, вычисленные по атомному вѣсу водорода, принятому за единицу ($H=1$).

Соображенія, заставившія остановиться на $O=16$, какъ на исходной величинѣ, имѣють историческія причины. Долгое время исходили изъ $H=1$, полагая, что отношеніе атомныхъ вѣсовъ водорода и кислорода точно равно 1:16. Но такъ какъ атомные вѣса большинства другихъ элементовъ вычислены изъ ихъ кислородныхъ соединений, то на самомъ дѣлѣ исходили не изъ $H=1$, а изъ $O=16$. Это обстоятельство не имѣло значенія, пока отношеніе атомныхъ вѣсовъ H и O оставалось равнымъ 1:16. Когда же позднѣе между атомными вѣсами этихъ двухъ элементовъ было найдено другое отношеніе (по новѣйшимъ изслѣдованіямъ *Томсона* и *Маррея* ихъ отношеніе 1:15,88), пришлось принять за единицу $O=16$, такъ какъ иначе нужно было бы вновь перечислить атомные вѣса всѣхъ другихъ элементовъ, и прибѣгать къ такимъ перечисленіямъ всякій разъ, когда съ усовершенствованіемъ методовъ изслѣдованія измѣнялось бы отношеніе атомныхъ вѣсовъ водорода и кислорода.

Приведенные въ таблицѣ въ началѣ книги атомные вѣса составлены международной комиссіей; они содержатъ всѣ съ точностью опредѣленные десятичные знаки. Такъ, напр., въ тѣхъ случаяхъ, когда атомный вѣсъ приведенъ съ двумя десятичными знаками, можетъ быть сомнѣніе только въ 3—6 единицахъ 3-ей десятичной (поэтому и не приводимой). Какъ видно изъ таблицы, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, когда атомный вѣсъ установленъ менѣе точно, приведена только первая десятичная, или даже только цѣлое число.

Приведенныя въ таблицѣ численныя величины атомныхъ вѣсовъ служатъ для всевозможныхъ вычислений; въ большинствѣ случаевъ, однако можно пренебрегать десятичными знаками и пользоваться одними цѣлыми числами, напр. $N = 14$, $Br = 80$ и т. д.

Х л о р ь .

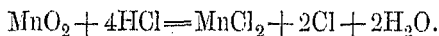
25. Хлоръ въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается, такъ какъ съ большинствомъ элементовъ онъ уже при обыкновенной температурѣ вступаетъ въ реакцію. За то онъ весьма распространенъ въ видѣ соединений. Поваренная соль есть соединеніе натрія съ хлоромъ; кромѣ того въ природѣ встрѣчаются многіе другіе хлористые металлы.

Газообразный хлоръ получается какъ непосредственнымъ, такъ и косвеннымъ разложеньемъ хлористыхъ соединений, какъ то:

1. Разложеньемъ соляной кислоты (т. е. раствора хлористаго водорода HCl въ водѣ) электрическимъ токомъ; на положительномъ полюсѣ выдѣляется хлоръ, на отрицательномъ водородъ.

2. Обыкновенно хлоръ получается косвеннымъ путемъ, основаннымъ на окисленіи водорода въ хлористомъ водородѣ въ воду, причемъ образуется свободный хлоръ.

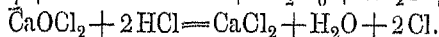
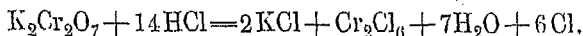
Въ техникѣ и въ лабораторной практикѣ обыкновенно въ качествѣ окислителя пользуются широкимъ, т. е. перекисью марганца MnO_2 :



Часто исходятъ не изъ свободной соляной кислоты, но получаютъ хлористый водородъ во время самой реакціи образованія хлора, дѣйствіемъ сѣрной кислоты на поваренную соль, по уравненіямъ:

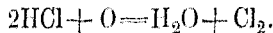


3. Можно также пользоваться окислительными свойствами бѣллыной извести ¹⁾ или двухромовокалиевой соли:



¹⁾ Бѣллыная известь—смѣсь хлористаго кальція ($CaCl_2$) съ хлоронатистокальціевой солью [$Ca(OCl)_2$]; составъ ея выражается формулой $CaCl_2 + Ca(OCl)_2$ т. е. $Ca_2O_2Cl_4$ или $CaOCl_2$.
Пер.

4. Для окисления может служить и кислородъ воздуха въ присутствіи катализаторовъ. Для этой цѣли смѣсь хлористоводороднаго газа съ воздухомъ пропускается при 370—400° надъ кусками кирпича, пропитаннаго растворомъ мѣднаго купороса, служащаго катализаторомъ.¹⁾



Способъ этотъ извѣстенъ подъ названіемъ способа *Дикона* (Deacon); и находитъ примѣненіе въ техникѣ. Мѣдный купоросъ дѣйствуетъ здѣсь каталитически²⁾.

При температурѣ 370°—400° въ отсутствіи катализатора никакой замѣтной реакціи между кислородомъ и хлористымъ водородомъ не наблюдается. Нельзя, однако, утверждать, что реакція вовсе не идетъ, она происходитъ лишь крайне медленно, что можетъ быть доказано на основаніи тѣхъ соображеній, которые приводились въ 13 при упоминаніи о медленномъ соединеніи водорода и кислорода при обыкновенной температурѣ. Роль катализатора заключается и здѣсь въ томъ, что онъ не вызываетъ реакцію, но только ускоряетъ ее. *Оставаидъ* сравниваетъ дѣйствіе катализатора съ дѣйствіемъ масла, примѣняемаго для смазванія машины, а именно масло способствуетъ болѣе сильной работѣ машины, причемъ сила, приводящая машину въ движеніе, въ данномъ случаѣ энергія химической реакціи, остается неизмѣнной; вторая аналогія та, что масло, подобно катализатору, не расходуется.³⁾

¹⁾ Двойнымъ разложеніемъ сѣрномѣдной соли и хлористаго водорода образуется CuCl_2 , которая распадается на CuCl и Cl , а CuCl съ кислородомъ воздуха образуетъ $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ которая съ 2HCl снова образуетъ CuCl_2 и т. д. Пер.

²⁾ Подъ каталитическимъ дѣйствіемъ въ общемъ мы понимаемъ такъ дѣйствіе, при которомъ нѣкоторыя вещества, сами не входящія въ реакцію, ее ускоряютъ или замедляютъ. Часто катализаторъ берется въ очень небольшомъ количествѣ, какъ, напримѣръ, платина при горѣніи водорода. (13). Ничтожное количество губчатой платины, внесенное въ гремучій газъ, настолько ускоряетъ образованіе воды, что реакція идетъ крайне быстро до конца, иногда даже со взрывомъ. При способѣ *Дикона* малое количество мѣднаго купороса также каталитически дѣйствуетъ на большія количества хлористаго водорода и кислорода.

³⁾ Впрочемъ въ большинствѣ каталитическихъ реакцій удалось показать, что катализаторъ все таки участвуетъ въ реакціи (такъ, напримѣръ, въ вышеприведенной реакціи платина соединяется съ кислородомъ, который въ этомъ состояніи способенъ соединяться съ водородомъ), несмотря на то, что онъ, по видимому, остается при процессѣ безъ измѣненія. До настоящаго времени извѣстно болѣе такихъ случаевъ, когда катализаторъ дѣйствуетъ ускоряющимъ, а не замедляющимъ образомъ.

26. Физическія свойства. Хлоръ — желтозеленый газъ ¹⁾ удлиннаго запаха. Удѣльный вѣсъ 2.45 (воздухъ=1) или 35.45 (0=16); 1 литръ хлора при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 3.208 грм. При—34° и обыкновенномъ давленіи онъ сгущается въ жидкость, а при—102° затвердѣваетъ и кристаллизуется. Критическая температура хлора 146°. Въ жидкомъ и твердомъ состояніи хлоръ также желтаго цвѣта. Хлоръ растворяется приблизительно въ $\frac{1}{2}$ объема воды, водный растворъ его носитъ названіе „хлорной воды“. Поэтому хлоръ нельзя собирать надъ водой; его собираютъ надъ крупнымъ растворомъ поваренной соли, въ которомъ онъ мало растворимъ. Проще всего собирать хлоръ вытѣсненіемъ воздуха изъ сосуда, въ которомъ газоприводная трубка доходитъ до дна; вслѣдствіе того, что хлоръ тяжелѣе воздуха, онъ опускается на дно и вытѣсняетъ находящійся надъ нимъ воздухъ.

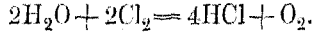
27. Химическія свойства. Хлоръ уже при обыкновенной температурѣ соединяется со многими элементами и дѣйствуетъ на многія соединенія. При смѣшеніи равныхъ объемовъ газообразнаго хлора съ водородомъ на солнечномъ свѣтѣ, оба газа соединяются со взрывомъ. Если хлоръ недостаточно чистъ или смѣсь подвергается дѣйствию разсѣяннаго свѣта, соединеніе происходитъ спокойно и медленно. Пламя водорода, внесенное въ атмосферу хлора, продолжаетъ горѣть, съ образованіемъ хлористаго водорода. Со многими металлами хлоръ соединяется съ выдѣленіемъ тепла и свѣта, напр., съ мѣдью въ видѣ тонкихъ листочковъ, съ мелкой порошкообразной сурьмой, расплавленнымъ натріемъ и т. д. Даже благородные металлы, вообще трудно вступающіе въ реакцію, хлоръ превращаетъ въ хлористыя соединенія. Такъ, напр., золото растворяется въ хлорной водѣ, переходя въ хлорное золото.

Хлоръ легко соединяется и со многими металлоидами, напр., съ фосфоромъ, который сгораетъ въ хлорѣ блѣднымъ пламенемъ, образуя хлористый фосфоръ. Стремленіе хлора соединяться съ водородомъ—такъ называемое химическое средство его къ водороду—такъ велико, что хлоръ отнимаетъ его отъ многихъ веществъ, содержащихъ водородъ, съ образованіемъ хлористаго водорода. Бумажка, смоченная скипидаромъ, горитъ въ атмосферѣ хлора, съ выдѣленіемъ свободнаго углерода, такъ какъ водородъ скипидара надѣло соединяется съ хлоромъ. Горящая свѣча продолжаетъ горѣть

¹⁾ Отсюда и его названіе, отъ греческаго слова *χλωρός*—желто-зеленый.

въ хлорѣ съ выдѣленіемъ сажки (углерода), и образованіемъ хлористаго водорода. При пропусканіи сероводорода H_2S въ хлорную воду образуется HCl и сера.

Вода также разлагается хлоромъ, причемъ образуется свободный кислородъ:



Реакція медленно идетъ на солнечномъ свѣтѣ. Опытъ можно вести, какъ показано на рис. 13. Реторту наполняютъ разбавленной хлорной водой, окисдываютъ ее и выставляютъ на свѣтъ. Черезъ нѣсколько дней въ растворѣ появляется пузырекъ газа, который при ближайшемъ изслѣдованіи, тлѣющей лучинкой, оказывается кислородомъ.

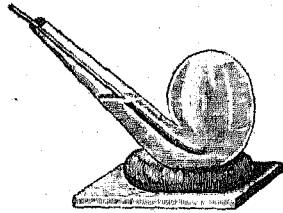


Рис. 13. Медленное разложение воды хлоромъ.

На разложеніи воды хлоромъ основаны бѣляція и дезинфицирующія свойства хлора и различныхъ веществъ, выдѣляющихъ хлоръ. При бѣленіи краски, главнымъ образомъ органическихъ, окисляются и обезцвѣчиваются кислородомъ. При окисленіи уничтожаются и бактерии. Обыкновенный кислородъ воздуха этого дѣйствія не оказываетъ; такъ, напр., лакмусъ въ атмосферѣ влажнаго хлора быстро обезцвѣчивается, тогда какъ на воздухѣ онъ не измѣняется. Такое энергичное дѣйствіе кислорода, получающагося изъ воды подъ вліяніемъ хлора, объясняется его особымъ состояніемъ, въ такъ называемый моментъ выдѣленія, *in statu nascendi*, о чемъ будетъ рѣчь ниже въ 38. Совершенно сухой хлоръ бѣлящими свойствами не обладаетъ.

При насыщеніи воды хлоромъ при 0° получаютъ кристаллы состава $Cl_2 + 2H_2O$, такъ называемый гидратъ хлора; при повышеніи температуры онъ распадается нацѣло на хлоръ и воду.

Хлористый водородъ.

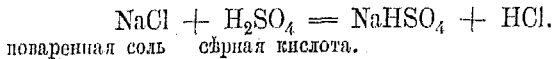
28. Хлористый водородъ (формула его HCl , см. ниже 31) — газъ, встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи, напр., въ газахъ нѣкоторыхъ вулкановъ, и является, хотя и въ малыхъ количествахъ, существенной составной частью желудочнаго сока.

Какъ указано было выше (27), хлористый водородъ получается непосредственнымъ синтезомъ изъ элементовъ и при дѣйствіи хлора на нѣкоторыя водородистыя соединенія. Онъ образуется и обратно при дѣйствіи водорода на нѣкоторыя галоидныя соединенія; такъ, напр., хлористое серебро $AgCl$, хлористый свинецъ $PbCl_2$ и др. при

нагрѣваніи въ струѣ водорода видѣляютъ металлъ и образуютъ хлористый водородъ:



Обычный способъ получения хлористаго водорода заключается въ дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на поваренную соль:



По этому способу HCl получается какъ въ лабораторіи, такъ и въ техникумѣ.

Эта реакція идетъ при обыкновенной температурѣ. Если желательнѣе до конца использовать сѣрную кислоту, т. е. связать весь водородъ сѣрной кислоты со всѣмъ хлоромъ поваренной соли, нужно вести реакцію при высокой температурѣ (ср. 226).



29. Физическія свойства. Хлористый водородъ—безцвѣтный газъ удѣлнваго запаха; критическая температура его 52.3°, критическое давленіе 86 атмосферъ. Жидкій хлористый водородъ кипитъ при—83.7°, твердый плавится при—111.1°. Удѣльный вѣсъ по отношенію къ воздуху = 1.2696, по отношенію къ водороду = 18.23. 1 литръ HCl при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 1.6533 грм. На воздухѣ газъ сильно дымитъ, такъ какъ соединяется съ влагой воздуха съ образованіемъ тумана. Хлористый водородъ весьма легко растворимъ въ водѣ; при 0° 1 объемъ воды растворяетъ 503 объема HCl. Растворъ хлористаго водорода въ водѣ называется соляной кислотой; она въ большихъ количествахъ готовится въ техникумѣ (226). Хлористый водородъ примѣняется почти исключительно въ видѣ соляной кислоты. Растворъ, насыщенный при 15°, содержитъ 42.9% HCl; удѣльный вѣсъ его 1.212, онъ сильно дымитъ на воздухѣ. Обыкновенная концентрированная (крѣпкая) продажная соляная кислота имѣетъ уд. вѣсъ 1.12 и содержитъ 24% HCl, продажная дымящая кислота имѣетъ уд. вѣсъ 1.19 и содержитъ 38% HCl.

Хлористый водородъ при раствореніи въ водѣ не слѣдуетъ закону Генри (9), такъ какъ растворимость его въ водѣ не пропорціональна давленію. Большая часть HCl растворяется въ водѣ независимо отъ давленія; и только подъ конецъ растворенія увеличеніе давленія нѣсколько увеличиваетъ растворимость. Это показываетъ, что при раствореніи въ водѣ HCl претерпѣваетъ нѣкоторое

измѣненіе, съ которымъ мы ниже познакомимся (65—66). При пропусканіи хлористаго водорода въ воду до насыщенія, большая часть раствора подвергается указанному измѣненію; только небольшая часть остается въ видѣ неизмѣнивагося хлористаго водорода; только эта часть слѣдуетъ закону Генри. Этимъ объясняется, почему послѣ насыщенія при обыкновенномъ давленіи количество раствореннаго вещества возрастаетъ медленно, чѣмъ давленіе.

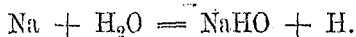
Насыщенный растворъ хлористаго водорода въ водѣ выдѣляетъ при нагреваніи HCl; при перегонкѣ получается, однако, фракція, которая имѣетъ постоянную температуру кипѣнія 110° и содержитъ приблизительно, 1 гр.-мол. HCl на 8 гр.-мол. воды, что отвѣчаетъ около 20% HCl. Можно получить тотъ же растворъ съ постоянной концентраціей и постоянной точкой кипѣнія, перегоняя сильно разбавленную соляную кислоту, такъ какъ въ этомъ случаѣ сначала отгоняется избытокъ воды до образованія кислоты указанной постоянной концентраціи. *Моассинъ* выработалъ методъ полученія чистаго хлористаго водорода, пригодный и вообще для очищенія газовъ, такъ какъ низкія температуры теперь легко получаются при помощи жидкаго воздуха.

Для этой цѣли влажный газъ предварительно сушится пропусканіемъ его черезъ промытыя стеклянки, охлажденныя до -50° , такъ какъ упрямость водянаго пара надъ льдомъ при этой температурѣ практически равна нулю. Высушенные такимъ образомъ газы спускаются подъ вліяніемъ сильнаго охлажденія до твердаго состоянія, причемъ изъ сосуда выкачивается воздухъ до вакуума. Если теперь повысить температуру, то твердая масса плавится и полученная такимъ путемъ жидкость, испаряясь, даетъ совершенно чистый газъ.

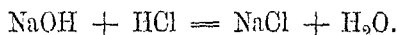
30. Химическія свойства. Газообразный хлористый водородъ (сгущенный въ жидкость) обладаетъ свойствами, отличными отъ свойствъ его воднаго раствора. Первый не дѣйствуетъ на металлы и не измѣняетъ цвѣта синей лакмусовой ¹⁾ бумажки, соляная кислота напротивъ энергично дѣйствуетъ на цинкъ, желѣзо и др. металлы съ выдѣленіемъ водорода, и окрашиваетъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. Такими свойствами обладаютъ преимущественно слабые растворы. Далѣе, имѣется цѣлый рядъ веществъ, измѣняющихъ подобнымъ же образомъ свои свойства въ прикосновеніи съ водою; водные растворы ихъ обладаютъ почти тѣми же самыми свойствами, которыя были указаны для хлористаго водорода. Причина такого измѣненія свойствъ будетъ разсмотрѣна ниже (65).

¹⁾ Лакмусъ — синий пигментъ, получаемый изъ лишая, напр. *Roccella tinctoria*; окрашивается кислотами въ красный, щелочами въ синий цвѣтъ, почему и применяется при лабораторныхъ работахъ въ качествѣ индикатора (240.2).

Здѣсь же можно указать на то, что всѣ эти вещества носятъ названіе кислотъ. Кислоты заключаютъ въ себѣ одинъ или нѣсколько атомовъ водорода, способныхъ замѣщаться металлами. Продукты подобнаго замѣщенія называются солями. Соли образуются не только при непосредственномъ дѣйствіи кислотъ на металлы, но и при взаимодействіи кислотъ и оснований. Основаніями называются соединенія общаго типа MOH , гдѣ M металлъ. Водные растворы оснований имѣютъ по большей части щелочной вкусъ и окрашиваютъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ (240.2). Если бросить кусочекъ металлическаго натрія въ воду, выдѣляется водородъ, причемъ образуется основаніе, водная окись натрія (ѣдкій натръ):



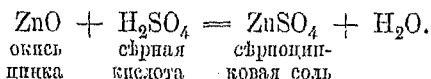
При взаимодействіи NaHO и HCl образуется хлористый натрій и вода:



Вообще, если обозначить через SH кислоту, а через BOH основаніе, то образованіе солей можетъ быть выражено уравненіемъ:

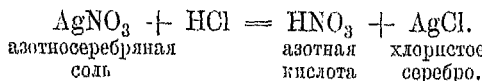


Третій способъ образованія солей заключается въ дѣйствіи кислоты на окись металла, напр.:

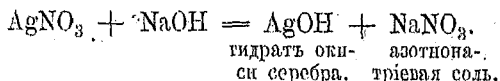


Вообще для основанія характерно присутствіе металла, а для кислоты—металлоида.

Если прибавить соляной кислоты къ раствору соли серебра (напр. азотносеребряной соли или ляписа), соль разлагается по слѣдующему уравненію:



Хлористое серебро въ водѣ нерастворимо и осаждается въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка. Соляная кислота выдѣляетъ при реакціи свободную азотную кислоту изъ ея соли. Свободное основаніе можно получить изъ соли при помощи другого основанія:



Подобныя реакціи извѣстны подъ названіемъ реакцій простаго разложенія.

Если въ двухъ соляхъ металлы при взаимодействіи мѣняются мѣстами:



образуются двѣ новыя соли. Такая реакція между двумя солями называется реакціей двойного или обменнаго разложенія.

Ниже будутъ указаны законы (65, 66), которымъ слѣдуютъ реакціи простаго и обменнаго разложенія.

Составъ хлористаго водорода. Законы Гей-Люссака и Авогадро.

31. Составъ хлористаго водорода опредѣляется на основаніи слѣдующихъ опытовъ.

а) Разлагаютъ крѣпкую (т. е. приблизительно 23%-ую) соляную кислоту при помощи электрическаго тока; при правильной постановкѣ опыта получаютъ равные объемы водорода и хлора.

б) Равные объемы хлора и водорода нацѣло соединяются между собою съ образованіемъ хлористаго водорода, причемъ получаютъ 2 объема HCl. Такъ какъ вѣсъ 1 об. хлора = 35.45 (при O=16), въ хлористомъ водородѣ 1 вѣсовая часть водорода соединена съ 35.45 вѣсовыми частями хлора.

При электролизѣ соляной кислоты обыкновенно примѣняются угольные электроды, а не платиновые, такъ какъ хлоръ дѣйствуетъ на платину. При разложеніи HCl нельзя также пользоваться приборомъ, изображеннымъ на рис. 10, такъ какъ съ увеличеніемъ давленія растворимость хлора въ водѣ увеличивается значительно быстрее, чѣмъ растворимость водорода, вслѣдствіе чего не получаютъ равные объемы газовъ. Для этой цѣли пользуются приборомъ (рис. 14) *Ломара Мейера*, въ которомъ раствореніе хлора удерживается поддерживаемымъ во время опыта одинаковаго давленія. Электролизъ HCl происходитъ въ А, водородъ и хлоръ собираются въ цилиндрахъ В, наполненныхъ насыщеннымъ растворомъ поваренной соли (26), уровень котораго понижается по мѣрѣ наполненія цилиндровъ хлоромъ и водородомъ. Синтезъ хлористаго водорода изъ равныхъ объемовъ хлора и водорода можетъ быть произведенъ въ толстостѣнной трубкѣ, наполненной этими газами и подвергнутой дѣйствію солнечнаго или магнѣваго свѣта. Такъ какъ успѣхъ опыта зависитъ отъ точнаго соблюденія пропорцій и абсолютной чистоты хлора и водорода, смѣсь ихъ получаютъ электролизомъ соляной кислоты, и подвергаютъ дѣйствію свѣта непосредственно послѣ наполненія трубки. Открывая послѣ образованія хлористаго водорода одинъ изъ концовъ трубки

надъ ртутью, можно убѣдиться въ томъ, что объемъ послѣ соединенія остается безъ измѣненія, такъ какъ уровень ртути не повышается и не по-

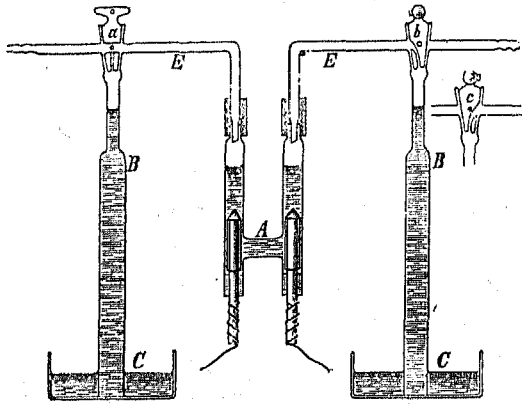


Рис. 14. Электролизъ соляной кислоты.

нижается; образованіе же хлористаго водорода доказывается тѣмъ, что газъ послѣ опыта нацѣло и легко растворяется въ водѣ.

Можно доказать еще другимъ способомъ, что HCl при разложеніи образуетъ половинный объемъ водорода. Если привести хлористый водородъ въ соприкосновеніе съ амальгамою натрія (сплавъ натрія со ртутью), натрій соединяется съ хлоромъ и выдѣляется водородъ, объемъ котораго оказывается равнымъ половинѣ объема взятаго хлористаго водорода.

Итакъ, водородъ и хлоръ соединяются въ простомъ объемномъ отношеніи (1 : 1), причемъ объемъ образующагося газообразнаго хлористаго водорода тоже находится въ простомъ отношеніи къ объему взятыхъ газовъ (2 : 1 : 1). При изученіи состава воды (19) мы видѣли, что кислородъ и водородъ соединяются при образованіи воды въ простомъ отношеніи 1 : 2, и что объемъ водянаго пара находится въ простомъ отношеніи къ своимъ составнымъ частямъ, а именно изъ 1 об. кислорода + 2 об. водорода получаются 2 об. водянаго пара; это можно доказать, производя опытъ 19 при температурѣ выше 100° , при которой водяной паръ не спускается въ воду.

Для этого пользуются слѣдующимъ приборомъ. Въ закрытомъ колѣнѣ *B* U-образной трубки надъ ртутью заключенъ гремучій газъ, *B* окружено стекляннмъ цилиндромъ, по которому проходятъ пары кипящаго амилнаго спирта, образующіеся въ *A*; температура этихъ паровъ около 130° . Пары спирта спускаются обратно въ *C*. Если по достиженіи гремучимъ га-

зомъ этой температуры пропустить черезъ него индукціонную искру, образуется объемъ водяного пара, составляющаго $\frac{2}{3}$ объема взятаго гремучаго газа.

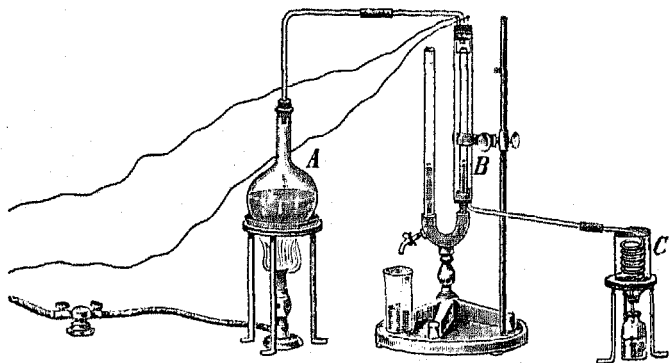


Рис. 15. Опредѣленіе объемнаго отношенія водяного пара къ его составнымъ частямъ (H и O).

То, что выше было доказано для хлористаго водорода и воды, относится и ко всѣмъ другимъ соединеніямъ. Это положеніе было выражено *Гэй-Люссакомъ* въ видѣ слѣдующаго закона: Газообразные элементы соединяются въ простыхъ объемныхъ отношеніяхъ, и образующіяся при этомъ вещества въ газообразномъ состояніи имѣютъ объемъ, въ свою очередь находящійся въ простыхъ отношеніяхъ къ объемамъ своихъ компонентовъ. Этотъ законъ былъ открытъ *Гэй-Люссакомъ* въ 1808 году.

Въ связи съ атомистической гипотезой *Далтона*, законъ *Гэй-Люссака* приводитъ къ весьма важнымъ выводамъ. Предположимъ, что формула хлористаго водорода HCl , т. е. что 1 атомъ водорода соединяется съ 1 атомомъ хлора. Но такъ какъ хлористый водородъ образуется изъ равныхъ объемовъ водорода и хлора (1 об. водорода + 1 об. хлора), то отсюда слѣдуетъ, что въ равныхъ объемахъ хлора и водорода заключается одинаковое число атомовъ.

Если бы формула хлористаго водорода была другая, напр., $\text{H}_n \text{Cl}_m$, то число атомовъ хлора и водорода въ равныхъ объемахъ этихъ газовъ находилось бы въ отношеніи $n : m$.

При синтезѣ воды 2 объема водорода и 1 объемъ кислорода даютъ 2 объема водяного пара. Если бы формула воды была $\text{H}_{2n} \text{O}_p$,

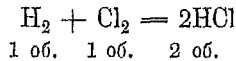
то въ равныхъ объемахъ водорода и кислорода число ихъ атомовъ находится бы въ отношеніи $n : p$.

Слѣдовательно, зная, въ какихъ объемныхъ отношеніяхъ происходитъ соединеніе газовъ, и каково отношеніе числа атомовъ въ равныхъ объемахъ этихъ газовъ, можно опредѣлять формулы ихъ соединеній.

Вопросъ о числѣ атомовъ въ равныхъ объемахъ газовъ первоначально представлялъ нѣкоторыя затрудненія; естественнымъ слѣдствіемъ того факта, что различные газы одинаково относятся къ измѣненіямъ температуры и давленія, было предположеніе, что и число атомовъ для всѣхъ газовъ въ равныхъ объемахъ одинаковое; но затѣмъ вопросъ осложнился. При синтезѣ воды 3 об. (2 объема водорода и 1 объемъ кислорода) газа даютъ 2 объема водяного пара; число этихъ атомовъ для водяного пара, очевидно, иное, чѣмъ для образующихъ его элементовъ. Указанныя затрудненія устранены въ 1811 г. гипотезой *Авогадро*⁴⁾: что равные объемы всѣхъ газовъ, при одинаковой температурѣ и одинаковомъ давленіи, содержатъ одинаковое число молекулъ (частицъ).

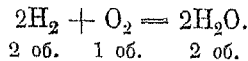
Далѣе, по *Авогадро* молекулы кислорода, водорода, хлора и т. д. состоятъ каждая изъ двухъ атомовъ. Тогда соединеніе, напр., водорода и хлора объясняется такимъ образомъ.

Изъ одной молекулы водорода и изъ одной молекулы хлора образуются двѣ молекулы HCl:



Общее количество молекулъ послѣ соединенія осталось то же самое; а такъ какъ и общій объемъ не претерпѣлъ измѣненій, то въ каждомъ изъ двухъ объемовъ HCl имѣются столько же молекулъ, сколько въ каждомъ объемѣ водорода и хлора.

При соединеніи водорода и кислорода имѣемъ:



⁴⁾ Почти одновременно съ нимъ аналогичный взглядъ высказалъ французскій ученый *Амперъ*. Оба они, однако, имѣли болѣе въ виду физическую сторону вопроса, вслѣдствіе чего гипотеза имѣла мало успѣха среди химиковъ до 40-хъ годовъ XIX в., когда ее приложили къ химіи *Жераръ*. Поэтому эту гипотезу называютъ обыкновенно гипотезой *Авогадро-Жерара*. Пер.

Каждая молекула кислорода распадается на два атома, каждый атомъ кислорода соединяется съ 2 атомами водорода. Поэтому число молекулъ воды въ два раза большее, чѣмъ молекулъ кислорода и отвѣчаетъ числу молекулъ водорода; а такъ какъ въ свою очередь объемъ водяного пара въ два раза больше объема кислорода, то въ равныхъ объемахъ заключается столько же молекулъ воды, сколько молекулъ кислорода и водорода ¹⁾.

¹⁾ Одинаковое отношеніе всѣхъ газовъ къ измѣненію давленія и температуры приводитъ къ гипотезѣ о томъ, что въ равныхъ объемахъ ихъ заключается одинаковое число атомовъ,—простыхъ атомовъ въ газахъ несложныхъ, подобныхъ водороду, кислороду и хлору, и атомовъ сложныхъ, состоящихъ изъ нѣсколькихъ простыхъ атомовъ въ газахъ, происшедшихъ посредствомъ соединенія этихъ простыхъ газовъ, напр., хлористомъ водородѣ и водяномъ парѣ. Такое предположеніе было бы справедливо, если бы 1 объемъ хлора съ 1 объемомъ водорода давали 1 объемъ хлористаго водорода, или 1 объемъ кислорода съ 2 объемами водорода давали также 1 объемъ водяного пара. Но факты этому противорѣчатъ. Какъ указано въ текстѣ, 2 объема водорода съ 1 объемомъ кислорода образуютъ 2 объема водяного пара, и если въ 1 объемѣ водорода и 1 объемѣ кислорода заключается по n атомовъ этихъ газовъ, то въ 1 объемѣ водяного пара, содержащемъ n сложныхъ атомовъ, пришлось бы допустить,—такъ какъ на образованіе 2 объемовъ водяного пара идетъ только 1 объемъ или n атомовъ кислорода,— n половинныхъ атомовъ кислорода, вопреки основному положенію атомной теоріи о недѣлимости атомовъ. Точно также 1 объемъ водорода и 1 объемъ хлора образуютъ не 1 объемъ хлористаго водорода, но 2 объема, и если число атомовъ водорода въ 1 объемѣ его равно n , число атомовъ хлора въ такомъ же объемѣ также равно n , то въ одномъ объемѣ хлористаго водорода должно было бы заключаться по n половинныхъ атомовъ хлора и водорода, словомъ, и здѣсь пришлось бы допустить дѣлимость атомовъ.

Противорѣчіе это устранило теоріей *Авогадро*, установившаго различіе между молекулами и атомами. Въ равныхъ объемахъ газовъ заключается одинаковое число молекулъ; онѣ въ свою очередь состоятъ изъ атомовъ, причемъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ будетъ указано ниже, молекулы и атомы тождественны, т. е. молекулы состоятъ изъ одного атома, въ другихъ случаяхъ, напр., у кислорода, водорода и хлора, каждая молекула состоитъ изъ двухъ атомовъ, у нѣкоторыхъ другихъ веществъ изъ четырехъ атомовъ и т. д. Молекулы простыхъ веществъ или элементовъ, состоятъ изъ однородныхъ атомовъ, напр., H_2 , O_2 , Cl_2 , молекулы сложныхъ веществъ состоятъ изъ различныхъ атомовъ въ разныхъ пропорціяхъ, напр., HCl , H_2O и т. д. Въ 1 объемѣ хлора заключается n молекулъ или 2 n атомовъ, въ 1 объемѣ водорода также n молекулъ или 2 n атомовъ, въ 2 объемахъ хлористаго водорода, образовавшихся соединеніемъ 1 объема водорода съ 1 объемомъ хлора, заключается 2 n молекулъ или 2 n атомовъ водорода и 2 n атомовъ хлора, слѣдовательно, въ 1 объемѣ хлористаго водорода тѣ же n молекулъ, какъ и въ 1 объемѣ хлора или 1 объемѣ водорода, и по n атомовъ водорода и хлора. Дальнѣйшія разъясненія теоріи *Авогадро* даны въ текстѣ. Пер.

32. Отсюда слѣдуетъ, что гипотеза *Авогадро* важна въ двухъ отношеніяхъ: 1) она даетъ средство опредѣлять относительные вѣса молекулъ газообразныхъ веществъ и 2) она даетъ представленіе о томъ, сколько атомовъ входитъ въ составъ молекулъ.

Познакомимся ближе съ этими двумя положеніями:

1) Такъ какъ въ равныхъ объемахъ газовъ при прочихъ равныхъ условіяхъ заключается одинаковое число молекулъ, то отношеніе вѣсовъ этихъ объемовъ тождественно съ отношеніемъ вѣсовъ молекулъ. Если, напр., удѣльный вѣсъ водяного пара $= 9$ ($H = 1$), а удѣльный вѣсъ хлористаго водорода $= 18.25$, то отношеніе молекулярныхъ вѣсовъ воды и хлористаго водорода равно $9 : 18.25$. Поэтому, опредѣленіе удѣльнаго вѣса или плотности газовъ и паровъ въ химіи имѣетъ большее значеніе.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса газообразныхъ веществъ сначала взвѣшиваютъ стеклянную колбу, изъ которой выкачанъ воздухъ, затѣмъ наполняютъ ее газомъ, соблюдая всѣ требуемыя предосторожности, и вторично взвѣшиваютъ.

Для опредѣленія плотности пара веществъ, жидкихъ или твердыхъ при обыкновенной температурѣ, *А. В. Гофманомъ* и *В. Мейеромъ* выработаны способы, позволяющіе дѣлать эти опредѣленія скоро и точно.

2) Для того, чтобы показать, какимъ образомъ опредѣляется число атомовъ въ молекулахъ элементовъ или соединеній, можно воспользоваться примѣромъ образованія хлористаго водорода изъ элементовъ. 1 объемъ водорода соединяется съ 1 объемомъ хлора, образуя 2 объема хлористаго водорода. Согласно закону *Авогадро* въ каждомъ изъ двухъ объемовъ хлористаго водорода должно заключаться столько же молекулъ, сколько ихъ было въ 1 объемѣ водорода или хлора. А это возможно только въ томъ случаѣ, если молекулы хлора и водорода разложатся на 2 равныя части. Если бы молекулы водорода и хлора состояли только изъ одного атома, то согласно закону *Авогадро* объемъ хлористаго водорода не равнялся бы удвоенному объему каждаго изъ элементовъ, а былъ бы ему равенъ, а изъ этого слѣдуетъ, что число атомовъ въ молекулахъ хлора и водорода должно быть четное; нельзя сказать, что оно должно обязательно равняться именно двумъ, какъ это принималъ *Авогадро*, а поэтому правильнѣе воспользоваться обозначеніями H_{2x} и Cl_{2y} . Къ аналогичнымъ выводамъ приходимъ мы и по отношенію къ молекуламъ кислорода на основаніи синтеза воды; здѣсь

соединяются 2 объема водорода и 1 объем кислорода и образуют 2 объема водяного пара. По закону *Авогадро* въ каждомъ изъ двухъ объемовъ водяного пара должно заключаться столько молекулъ, сколько ихъ имѣется въ одномъ объемѣ кислорода. Это въ свою очередь выполнимо только въ томъ случаѣ, если молекула кислорода разлагается на двѣ равныя части, изъ которыхъ каждая соединяется съ одной молекулой водорода, такъ что для воды получается формула $H_{2x}O_x$, а для молекулы кислорода O_{2x} .

33. Для окончательнаго опредѣленія формулъ хлористаго водорода, воды, молекулъ водорода, хлора и кислорода слѣдуетъ установить величины x , y и z ; этого мы достигаемъ слѣдующимъ разсужденіемъ: x по крайней мѣрѣ долженъ равняться 1; тогда молекула водорода $=H_2$; меньшее количество атомовъ она не можетъ заключать, что видно изъ синтеза хлористаго водорода. Затѣмъ опредѣляютъ въ цѣломъ рядѣ водородъ содержащихъ соединений плотность пара по отношенію къ плотности водорода, откуда выводится молекулярный вѣсъ соединений по отношенію къ молекулярному водороду, принятой за единицу. Далѣе анализируютъ эти соединенія и вычисляютъ, сколько въ нихъ содержится водорода.

Въ слѣдующей таблицѣ приведены нѣкоторые примѣры:

На з в а н і е	Удельный вѣсъ.	Количество Н.
хлористый водородъ	18.25	0.5
бромистый водородъ	40.5	0.5
сѣроводородъ	17	1
аммиакъ	8.5	1.5
метанъ	8	3
этиленъ	14	2
водяной паръ	9	0.5

Оказывается при этомъ, что никогда не получается менѣ половины одной молекулы водорода, вслѣдствіе чего атомный вѣсъ водорода долженъ равняться половинѣ его молекулярнаго вѣса, т. е. молекула водорода выражается формулой H_2 . Аналогичнымъ образомъ находятъ, что молекула кислорода $=O_2$, молекула хлора $=Cl_2$, т. е. x , y и z вездѣ равны единицѣ. Для кислорода получаемъ данныя изъ слѣдующей таблицы:

Название	Удельный вѣсъ	Количество О.
кислородъ	16	16
вода	9	8
сѣрный газъ	32	16
окисъ азота	15	8
окисъ углерода	14	8
углекислый газъ	22	16

Вездѣ кислорода не менѣе 8 вѣсовыхъ частей.

Правила для опредѣленія молекулярнаго и атомнаго вѣсовъ.

34. Если принять атомный вѣсъ водорода равнымъ единицѣ, то молекулярный вѣсъ его=2. Если удѣльный вѣсъ какого нибудь газа по водороду равняется a , то молекулы его вѣсятъ въ a разъ больше чѣмъ молекула водорода, откуда молекулярный вѣсъ этого газа=2 a . На основаніи сказаннаго при опредѣленіи молекулярнаго вѣса имѣемъ слѣдующее правило: плотность пара какого либо вещества по отношенію къ водороду, умноженная на 2, выражаетъ его молекулярный вѣсъ.

При опредѣленіи атомнаго вѣса, согласно **34**, нужно установить составъ молекулъ возможно большаго числа соединений этого элемента; наименьшее полученное такимъ образомъ количество даннаго элемента и представляетъ собою его атомный вѣсъ.

35. Гипотеза *Авогадро* получила подтвержденіе и съ точки зрѣнія физики, вслѣдствіе чего она и является однимъ изъ основныхъ законовъ современной химіи и физики.

Постараемся указать вкратцѣ на физическую сторону вопроса. Молекулы веществъ во всѣхъ трехъ состояніяхъ, т. е. твердомъ, жидкомъ и газообразномъ, находятся въ непрерывномъ движеніи, интенсивность котораго колеблется въ зависимости отъ температуры. При одинаковой температурѣ у различныхъ веществъ должна существовать опредѣленная зависимость между интенсивностью ихъ молекулярныхъ движеній. Для газообразныхъ веществъ (**22,3**) это отношеніе удалось вывести непосредственно изъ теоріи; установлено, что при одинаковой температурѣ всѣ газы имѣютъ одинаковую среднюю кинетическую энергію поступательнаго движенія молекулъ.

Давленіе, производимое газомъ на стѣнки сосуда, обусловливается ударами объ стѣнки молекулъ. Назовемъ n числомъ молекулъ въ одномъ объемѣ газа, m ихъ массу, и u среднюю скорость. Въ такомъ случаѣ, давленіе газа должно быть пропорціонально n и m ; кромѣ того, давленіе пропорціонально

n^2 , если принять во внимание, что при увеличении скорости молекул стѣнки сосуда испытываютъ большее число ударовъ, которые помимо этого становятся болѣе сильными. Отсюда слѣдуетъ, что давленіе газа пропорціонально произведенію nm^2 ; далѣе доказывается, что $p = \frac{1}{3} nm^2$, или $n = \frac{3p}{mi^2}$.

Въ этомъ выраженіи mi^2 равно удвоенной кинетической энергіи поступательнаго движенія молекулъ, одинаковой при одной и той же температурѣ для всѣхъ газовъ. Если же и p для различныхъ газовъ сдѣлать одинаковымъ, то и выраженіе $\frac{3p}{mi^2}$, т. е. n , количество молекулъ въ единицѣ объема, для всѣхъ газовъ будетъ равно.

Законы *Бойля-Гей-Люссака-Авогадро* (т. е. законъ расширенія газовъ *Гей-Люссака*) могутъ быть выражены въ одной формулѣ, которая находитъ частое примѣненіе въ физической химіи.

Законы *Бойля* и *Гей-Люссака* могутъ быть выражены общимъ уравненіемъ:

$$PV = RT \text{ или } \frac{PV}{T} = R$$

гдѣ P — давленіе, V — объемъ, T — абсолютная температура, R — постоянная, зависящая отъ количества и природы разсматриваемаго газа. Величина R одинакова для всѣхъ газовъ, если взять одну граммъ-молекулу газовъ, при одинаковой температурѣ и одномъ же давленіи, т. е. R дѣлается величиной постоянной для всѣхъ газовъ при одинаковыхъ V , P и T .

Это видно изъ слѣдующаго расчета: Возьмемъ 1 граммъ-молекулу кислорода при 0° и 760 мм. давленія; при этихъ условіяхъ 1 литръ кислорода вѣситъ 1.4290 грм., откуда объемъ одной граммъ-молекулы

$$V = \frac{(32)}{1.429} = 223893 \text{ куб. сант.} = 22.3893 \text{ литр. } ^1).$$

Давленіе 760 мм. ртутнаго столба отвѣчаетъ давленію 1013.25 грм. на квдр. сант., откуда $P = 1013.25$.

0° отвѣчаетъ абсолютной температурѣ 273° , или точнѣе 273.09 . Подставляя эти величины въ формулу, получимъ:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1013.25 \times 22412}{273.09} = 83155.$$

въ сантиметръ-граммахъ. Если требуется перевести давленіе въ мм. ртутн., то получимъ для R :

$$R = \frac{760 \times 22412}{273.09} = 62372.$$

Произведеніе PV кромѣ того выражаетъ внѣшнюю работу, получаемую при расширеніи объема газа на V при постоянномъ давленіи P (напримѣръ, путемъ нагреванія) или если газъ, выдѣляясь подъ давленіемъ P , займетъ

¹⁾ Если еще ввести поправку на отступленія отъ законовъ Бойля-Гей-Люссака, такъ какъ кислородъ не вполнѣ точно слѣдуетъ этимъ законамъ, получаемъ число 22412 куб. сант.

объемъ V. Положимъ, что газъ заключенъ въ цилиндръ съ поперечнымъ сѣченіемъ въ 1 куб. сант., закрытымъ поршнемъ; тогда при расширеніи объема грузъ P поднимается на высоту V сант.

Одна граммъ-калорія = 41890 грм.-сант. Если подставить эту величину въ уравненіе $PV = 83155$, получимъ: $PV = \frac{83155}{41890} T$, т. е. приблизительно $PV = 2 T$. Въ такомъ случаѣ число R выражается въ тепловыхъ единицахъ и равняется 2 калоріямъ.

Законы *Бойля-Гей-Люссака-Давида* въ этомъ видѣ даютъ внѣшнюю работу въ калоріяхъ, получаемую при превращеніи въ газообразное состояніе одной граммъ-молекулы даннаго вещества при температурѣ T. А такъ какъ граммъ-молекула газа занимаетъ объемъ въ 22.4 литра при 0° и 760 мм. давленія, то одинъ куб. сант. при этихъ же условіяхъ содержитъ

$$\frac{1 \times 1000}{22400} = 0.0446 \text{ миллиграммъ-молекулъ.}$$

О з о н ъ.

36. Въ 1785 г. *ванъ-Марумъ* замѣтилъ, что кислородъ при пропусканіи черезъ него электрической искры пріобрѣтаетъ своеобразный острый запахъ и заставляетъ тускнѣть зеркальную поверхность ртути. Это явленіе въ 1840 г. подробнѣе изучилъ *Шёнбейнъ*, показавшій, что причиною является образованіе новаго вещества,

которое онъ назвалъ озономъ, и которое оказалось кислородомъ въ особомъ состояніи. Такъ какъ озонъ получается изъ кислорода отъ дѣйствія на него ультрафіолетовыхъ лучей, то образованіе озона при тихомъ электрическомъ разрядѣ, напримѣръ, индукціонныхъ искръ, также объясняется появленіемъ ультрафіолетовыхъ лучей; выходы озона однако незначительны и немного увеличиваются, если подвергнуть кислородъ дѣйствию темнаго электрическаго разряда; это болѣе выгодный способъ полученія озона, но и то въ лучшемъ случаѣ его получается не болѣе 5.6%. На рис. 16 изображенъ приборъ *Бертело* для полученія озона.

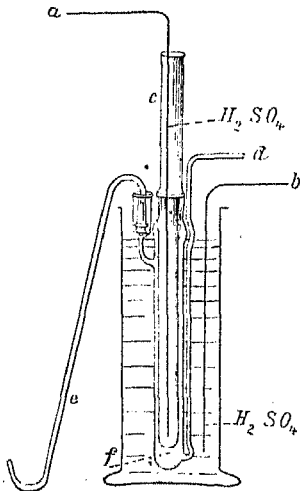


Рис. 16. Полученіе озона.

Широкая трубка *f* съ газоприводной трубкой *d* и отводной трубкой *e* помещается въ сосудѣ съ сѣрной кислотой, въ которую

погружена проволока *b*, идущая от индукционной спирали. Второй полюс *a* опущенъ въ трубку *e*, которая концентрически вставлена въ *f*, и наполнена также сѣрной кислотой. Темный разрядъ проходитъ между обонми сосудами сѣрной кислоты черезъ кольцевой тонкій слой кислорода, и озонируетъ его.

Голдштейнъ получить чистый (100%) озонъ, подвергал чистый кислородъ въ стеклянной трубкѣ подъ давлениемъ въ 50—100 мм. дѣйствию разряда отъ индукционной спирали, подобно тому какъ это производится въ трубкѣ *Плюккера* (268). При погруженіи трубы въ жидкій воздухъ, внутренняя сторона ея быстро покрывалась темпосенной жидкостью, давление упало приблизительно до $\frac{1}{10}$ мм., и послѣ этого оставалось постояннымъ, если трубка была соединена съ насосомъ для выкачивания воздуха, пока оставался жидкій слой озона; это доказывало, что данное давление представляло собою давление пара чистаго жидкаго озона при данной температурѣ, а не давление кислорода, который при этихъ условіяхъ не могъ сгуститься.

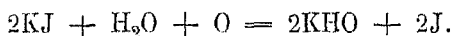
Если подвергать кислородъ дѣйствию очень высокой температуры, то онъ отчасти переходитъ въ озонъ (103). Необходимо при этомъ газъ, содержащій озонъ, быстро и сильно охладить, такъ какъ скорость распада озона очень велика. Такъ, напримеръ, при 1000° концентрація озона въ кислородѣ въ продолженіе 0.0007 секунды упала отъ 1% до 0.001%. Это мгновенное охлажденіе достигалось путемъ направленія пламени водорода, окиси углерода, ацетилена и другихъ газовъ на жидкій воздухъ съ температурой —180°. Что полученіе озона не зависитъ отъ самаго процесса горѣнія, а обусловливается только влияніемъ высокой температуры, до которой нагревается при этомъ кислородъ, можно заключить изъ того, что образованіе озона наблюдается при погруженіи въ жидкій воздухъ раскаленной до бѣла платиновой проволоки или стерженька *Нерста* (291). Образованіе озона наблюдается также при быстромъ пропусканіи тока воздуха или кислорода на раскаленный стерженькъ *Нерста*.

Озонъ образуется и при нѣкоторыхъ реакціяхъ, напр., при медленномъ окисленіи влажнаго желтаго фосфора, или въ видѣ примѣси къ кислороду при электролизѣ разведенной сѣрной кислоты, кромѣ того при обливаніи кружкой сѣрной кислотой марганцово-каліевой соли вслѣдствіе разложенія образующейся при реакціи марганцовой кислоты и т. д. (см. 52).

Физическія свойства. При обыкновенной температурѣ озонъ-газъ, обладающій характернымъ запахомъ, это самый характерный признакъ озона; 1 часть озона можетъ быть констатирована такимъ образомъ еще въ 500.000 частяхъ воздуха; въ толстыхъ слояхъ онъ синяго цвѣта. При медленномъ сжатіи (медленномъ во избѣжаніе разогрѣванія, вызывающаго разложеніе) при низкой температурѣ или при охлажденіи испаряющимся жидкимъ кислородомъ,

озонъ переходитъ въ жидкость индиговосиаго цвѣта, которую легко отдѣлить отъ ниже кипящаго кислорода при помощи фракціонированной перегонки. При нормальномъ давленіи озонъ кипитъ при—119°.

Химическія свойства. Изъ химическихъ свойствъ озона характерны его реакціи окисленія уже при обыкновенной температурѣ, въ особенности во влажномъ состояніи. Фосфоръ, сѣра и мышьякъ окисляются имъ въ фосфорную, сѣрную и мышьяковую кислоты, аммиакъ въ азотную кислоту; серебро и свинецъ при дѣйствіи озона даютъ перекиси; изъ раствора іодистаго калия выдѣляется іодъ:



Органическія вещества озонемъ энергично окисляются и разрушаются; соединить отдѣльныя части приборовъ, въ которыхъ получается озонъ, при помощи каучука пельзля, такъ какъ онъ также разрушается. Растворы красокъ, напр., индиго, лакмусъ и др., обезцвѣчиваются озонемъ вслѣдствіе ихъ окисленія; озонъ въ высшей степени энергично уничтожаетъ микроорганизмы, вслѣдствіе чего онъ съ успѣхомъ можетъ быть примѣненъ для стерилизаціи питьевой воды.

Точно доказать присутствіе озона, особенно такихъ слѣдовъ его, которые не могутъ быть опредѣлены при помощи обонянія, затруднительно, такъ какъ цѣлый рядъ другихъ окисляющихъ веществъ, напр., хлоръ и бромъ въ присутствіи воды, кислородныя соединенія азота, перекись водорода и др., даютъ аналогичныя реакціи и даже по запаху при сильномъ разбавленіи напоминаютъ озонъ; поэтому слѣдуетъ всегда предварительно убѣдиться въ ихъ отсутствіи. Пробу на озонъ обыкновенно производятъ такимъ образомъ, что опускаютъ полоски фильтровальной бумаги, пропитанныя реактивомъ, въ испыдуемый газъ. Реактивами служатъ, напр., сѣрнистый свинецъ и гидратъ закиси таллія; полоски бумаги, смоченныя слабымъ растворомъ уксусновиндоловой соли или азотнокислой соли закиси таллія, обрабатываютъ сѣроводородомъ и аммиакомъ. Черный цвѣтъ сѣрнистаго свинца при дѣйствіи озона переходитъ въ бѣлый вслѣдствіе образованія сѣрносвинцовой соли, а бѣлый цвѣтъ гидрата закиси таллія переходитъ въ коричневый, съ образованіемъ гидрата окиси таллія. Тѣ же реакціи даютъ, однако, и нѣкоторые другія вещества. Для одного только озона характерно измѣненіе цвѣта органическаго соединенія—тетраметилдипарадіамидодифенилметана въ уксусновисломъ растворѣ; бумажка, смоченная этимъ растворомъ, называется «тетраметиловой бумажкой». Отъ дѣйствія озона онъ становится фіолетовымъ, тогда какъ двуокись азота даетъ съ нимъ соломенножелтое окрашиваніе, хлоръ и бромъ темноголубое, перекись водорода окрашиванія не даетъ.

При обыкновенной температурѣ озонъ постояненъ, при нагреваніи легко переходитъ въ обыкновенный кислородъ; въ водѣ озонъ растворяется весьма мало. Озонъ, повидимому, всегда находится въ очень малыхъ количествахъ въ атмосферномъ воздухѣ.

Формула озона.

37. Установленіе формулы озона произведено *Ладенбургомъ* слѣдующимъ образомъ: стеклянный сосудъ съ двумя кранами взвѣшивался сначала съ чистымъ кислородомъ; затѣмъ при той же температурѣ и томъ же давленіи съ кислородомъ, содержащимъ озонъ. Въ послѣднемъ случаѣ вѣсъ былъ больше, напр., на a мгр. Это увеличеніе въ вѣсѣ обуславливалось тѣмъ, что часть молекулъ кислорода была замѣнена тѣмъ же числомъ молекулъ озона.

Объемъ озона въ кислородѣ можно опредѣлить при помощи скриндара, поглощающаго нацѣло озонъ; пусть этотъ объемъ будетъ $= v$ сант.³ 4).

Отсюда вѣсъ озона въ объемѣ v сант.³ долженъ равняться вѣсу того же объема кислорода $+ a$ (a есть разность вѣса равныхъ объемовъ кислорода и озона), т. е. вѣсъ даннаго объема озона $= (v \times 1.43 + a)$ мгр., такъ какъ 1 сант.³ кислорода при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 1.43 мгр. Вѣсъ 1 сант.³ озона g равняется слѣдовательно:

$$g = \frac{v \times 1.43 + a}{v}$$

Ладенбургъ при одномъ изъ своихъ опытовъ нашелъ $a=16.3$ мгр., $v=26.0$ сант.³, откуда $g=2.06$ мгр.

1 сант.³ озона вѣситъ, слѣдовательно, въ $\frac{2.06}{1.43} = 1.45$ разъ больше, чѣмъ равный ему объемъ обыкновеннаго кислорода, т. е. почти въ полтора раза больше.

Если молекула кислорода $= O_2$, то молекула озона поэтому $= O_3$.

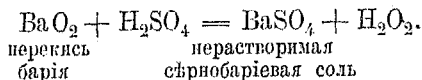
При окисленіи озономъ объемъ содержащаго озонъ газа остается неизмѣннымъ, т. е. окисляющимъ образомъ дѣйствуютъ не всѣ три атома кислорода частицы озона, но только одинъ атомъ, причемъ остающійся послѣ реакціи кислородъ занимаетъ тотъ же объемъ, какъ бывшій въ смѣси озонъ, т. е. $O_3 = O_2 + O$.

4) 1 сант.³ = 1 кубическій сантиметръ.

Такимъ образомъ кислородъ въ видѣ озона отличается химически отъ обыкновеннаго кислорода. Это явленіе извѣстно и для нѣкоторыхъ другихъ элементовъ и носитъ названіе аллотропіи ¹⁾.

Перекись водорода H_2O_2 .

38. Перекись водорода получается обыкновенно дѣйствіемъ разведенной сѣрной кислотой на перекись барія:



Очень концентрированная перекись водорода въ настоящее время получается по патенту *Мерка* путемъ простой перегонки въ безвоздушномъ пространствѣ перекиси водорода, получаемой при дѣйствіи сѣрной кислоты на перекись натрія:



Перекись водорода образуется также при многихъ другихъ реакціяхъ, напримѣръ, вмѣстѣ съ озономъ (36) при медленномъ окисленіи фосфора, затѣмъ при горѣніи водорода; если направить водородное пламя на кусочекъ льда, помѣщеннаго на воронку, то въ стекающей водѣ легко доказать присутствіе H_2O_2 .

Кромѣ того образованіе перекиси водорода наблюдается во многихъ случаяхъ, при встрѣчѣ водорода въ моментъ выдѣленія (in statu nascendi) съ частицами кислорода. Можно предположить, что въ моментъ образованія атомы водорода не успѣваютъ еще соединиться въ молекулу и поэтому обладаютъ особенно энергичной реакціонной способностью (это и служить объясненіемъ понятія „in statu nascendi“).

Траубе констатировалъ слѣдующіе случаи образованія перекиси водорода. Цинковыя стружки при взбалтываніи съ водой и кислородомъ или воздухомъ даютъ H_2O_2 , такъ какъ цинкъ съ водой выдѣляетъ небольшое количество водорода, который и соединяется съ кислородомъ. То же самое производитъ водородистый палладій въ смѣси съ водой и воздухомъ. Въ этомъ случаѣ съ кислородомъ соединяется водородъ водородистаго палладія. Многие металлы, какъ, напримѣръ, мѣдь, свинецъ, желѣзо, образуютъ при взбалтываніи съ воздухомъ и разведенной сѣрной кислотой H_2O_2 (аналогично дѣйствію цинка и воды). Наконецъ H_2O_2 образуется при пропусканіи

¹⁾ ἀλλότροπος=ного вида, разновидность.

струи воздуха или лучше струи кислорода надъ отрицательнымъ электродомъ при электролизѣ воды (на отрицательномъ полюсѣ выделяется водородъ).

Установлено, что перекись водорода образуется также при окисленіи органическихъ соединеній въ количествѣ, отвѣчающемъ всему израсходованному кислороду („*Org. Хим.*“ 382, 399).

При очень высокой температурѣ перекись водорода образуется изъ воды и кислорода (103), причемъ эта реакція, какъ и образованіе озона, требуетъ возможно быстрого охлажденія смѣси, такъ какъ иначе соединеніе разрушается. Разсмотримъ образованіе перекиси водорода при горѣніи водорода. Пусть водородное пламя горитъ передъ отверстіемъ шариковою трубкы, въ которой находится немного воды. Затѣмъ пламя вдвигается въ шарикъ. Полученная такимъ образомъ смѣсь водяного пара и воздуха, подвергнутая дѣйствию высокой температуры въ пламени, затѣмъ быстро охлаждена. Черезъ нѣкоторое время въ шариковою трубкѣ можно было обнаружить перекись водорода.

Что въ этомъ случаѣ образованіе перекиси водорода является процессомъ побочнымъ, сопутствующимъ образованію воды, но что H_2O_2 не образуется при самомъ горѣніи водорода, доказывается между прочимъ и тѣмъ, что тонкая струя воды, направленная на раскаленный до бѣлы стерженьекъ *Нерста*, стекаетъ съ признаками перекиси.

То обстоятельство, что при многихъ процессахъ окисленія образуется перекись водорода, привело къ предположенію, что во всѣхъ случаяхъ окисленія сначала образуется перекись водорода, которая уже затѣмъ, отдавая кислородъ, производитъ окисленіе. Согласно этому никакое окисленіе невозможно при отсутствіи воды или соединеній, содержащихъ водородъ. И дѣйствительно, установлено, что при полномъ отсутствіи влажности часто вовсе не образуется соединенія съ кислородомъ. Напр., кусокъ фосфора, уже при сравнительно низкой температурѣ загорающійся во влажномъ воздухѣ, не воспламеняется въ атмосферѣ чистаго кислорода, высушеннаго фосфорнымъ ангидридомъ, даже при нагреваніи до 150° . Окись углерода CO горитъ въ сухомъ кислородѣ гораздо труднѣе, чѣмъ во влажномъ (187). Но тотъ фактъ, что горѣніе все же происходитъ даже и въ совершенно сухомъ кислородѣ, говорить противъ указаннаго предположенія. Конечно, противъ этого можно возразить, что никогда не удается удалить всю влагу до конца, и что достаточно даже одной молекулы воды для полученія реакцій; замедленіе реакцій при тщательно высушенномъ кислородѣ въ такомъ случаѣ объяснилось бы присутствіемъ лишь крайне малыхъ слѣдовъ воды.

Физическія свойства. Чистая безводная перекись водорода представляетъ собою безцвѣтную, сиропообразную жидкость, удѣльнаго вѣса 1.4584 при 0° (отнесеннаго къ водѣ при 4° ; вычислен-

нній такимъ образомъ удѣльный вѣсъ обозначаютъ d°_4). При сильномъ охлажденіи перекись водорода кристаллизуется и вновь плавится при -2° .

Химическія свойства. Если водный растворъ перекиси водорода вполне свободенъ отъ примѣсей, главнымъ образомъ суспензировавшихся твердыхъ частицъ, онъ довольно постояненъ и можетъ быть перенантъ въ безвоздушномъ пространствѣ, нечистая перекись водорода довольно быстро разлагается на воду и кислородъ, даже въ слабыхъ растворахъ. Въ присутствіи слѣдовъ кислоты она прочнѣе, чѣмъ въ присутствіи щелочей. Замѣчательно, что перекись водорода при соприкосновеніи съ порошкообразными веществами быстро разлагается, не оказывая, повидимому, на нихъ никакого дѣйствія. Мелко-раздробленныя серебро, золото, платина (платиновая чернь), перекись марганца и др. энергично разлагаютъ перекись водорода, съ выдѣленіемъ кислорода; даже переховатки поверхности разлагаютъ ее; Брюль, напр., наблюдалъ, что при обливаніи матоваго стекла крѣпкимъ растворомъ перекиси водорода выдѣляется кислородъ. При нагреваніи перекись водорода также распадается на воду и кислородъ, болѣе крѣпкіе растворы даже со взрывомъ.

Изъ химическихъ свойствъ перекиси водорода особенно важны ея окислительныя реакціи, происходящія обыкновенно такимъ образомъ, что образуется вода, и окислителемъ является второй атомъ кислорода, освобождающійся при этомъ изъ перекиси. Сѣрнистый свинецъ PbS слабымъ растворомъ перекиси водорода окисляется въ сѣрносвинцовую соль $PbSO_4$; изъ сѣроводорода она выдѣляетъ сѣру съ образованіемъ воды. Изъ растворовъ гидратовъ окисей барія, стронція и кальція, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$, слабый растворъ перекиси водорода выдѣляетъ перекиси этихъ металловъ общей формулы MO_2 . п. аq. ⁴⁾. Безцвѣтный растворъ титановой кислоты TiO_2 въ крѣпкой сѣрной кислотѣ окрашивается перекисью водорода въ оранжевокрасный цвѣтъ, малѣйшими слѣдами H_2O_2 въ лимонножелтый цвѣтъ, вслѣдствіе образованія желтаго соединенія TiO_3 . Это чувствительная реакція на перекись водорода. Для открытія H_2O_2 примѣняется также и слѣдующая реакція: растворъ іодистаго калия и крахмального клейстера, кото-

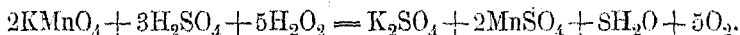
⁴⁾ аq (отъ aqua) — сокращенное выраженіе для молекулы H_2O .

рый окрашивается перекисью водорода въ присутствіи небольшого количества желѣзнаго купороса въ синій цвѣтъ FeSO_4 .

Другіе окислители также выдѣляютъ іодъ изъ іодистаго калия, но не въ присутствіи желѣзнаго купороса, который самъ легко окисляется.

Очень характерна еще слѣдующая реакція: при взбалтываніи раствора хромовой кислоты (H_2CrO_4) съ H_2O_2 получается соединеніе, болѣе богатое кислородомъ (вѣроятно, Cr_2O_7), которое въ водѣ растворяется съ синимъ цвѣтомъ и извлекается изъ воды эфиромъ. Эта реакція, однако, менѣе чувствительна, чѣмъ обѣ первыя.

Кромѣ реакцій окисленія для перекиси водорода характерны реакціи восстановленія. Если прибавить окиси серебра къ раствору перекиси водорода, происходитъ бурное выдѣленіе кислорода, съ образованіемъ воды и металлическаго серебра. Если растворъ марганцовокалиевой соли (KMnO_4) прибавить къ подкисленному сѣрной кислотой раствору перекиси водорода, выдѣляется кислородъ, а растворъ марганцовокалиевой соли обезцвѣчивается:



Коричневая двуокись свинца PbO_2 восстанавливается (растворяется) до красножелтой окиси свинца PbO .

Озонъ съ перекисью водорода образуютъ воду и кислородъ, хотя въ слабыхъ растворахъ они могутъ существовать и совместно.

Можно указать еще одну восстановительную реакцію, характерную для перекиси водорода и болѣе чувствительную, чѣмъ предыдущія. Смѣсь хлорнаго желѣза и красной синильной соли имѣетъ коричневатокрасный цвѣтъ. Отъ прибавленія H_2O_2 осаждается берлинская лазурь, $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$; слѣды H_2O_2 даютъ зеленое окрашеніе.

То обстоятельство, что такой энергичный окислитель, какъ перекись водорода, способенъ также давать реакціи восстановленія, можетъ быть объяснено слѣдующимъ образомъ. Одинъ изъ атомовъ кислорода въ перекиси водорода непрочно связанъ, почему онъ легко и выдѣляется. Въ свою очередь всѣ вещества, которыя восстанавливаются H_2O_2 , также имѣютъ непрочно связанный атомъ кислорода; напр., окись серебра, марганцовокалиевая соль, озонъ и др., отдають свой кислородъ уже при довольно низкой температурѣ. Поэтому можно допустить, что взаимное притяженіе атомовъ кислорода, соединяющихся въ молекулу, больше того притяженія, которое удерживаетъ эти атомы въ H_2O_2 и въ кислородныхъ соединеніяхъ, восстанавливаемыхъ перекисью водорода.

Примѣнен с перекиси водорода. H_2O_2 примѣняется для бѣленія слоповой кости, шелка, перьевъ и губокъ; она находитъ примѣненіе въ анализѣ. H_2O_2 примѣняется между прочимъ для оживленія красокъ старыхъ масляныхъ картинъ; потемнѣніе ихъ во многихъ случаяхъ обуславливается присутствіемъ въ краскахъ свинцовыхъ бѣлъ, переходящихъ отъ дѣйствія сѣрнистаго водорода въ воздухъ въ черный сѣрнистый свинецъ. Отъ дѣйствія раствора перекиси водорода черный сѣрнистый свинецъ переходитъ въ бѣлую сѣрносвинцовую соль.

39. Составъ перекиси водорода установленъ въ 1818 г. *Тенаромъ*, который помѣщалъ отвѣшенное количество концентрированной въ безвоздушномъ пространствѣ перекиси водорода надъ ртутью въ градуированную барометрическую трубку. Затѣмъ колбочка разбивалась, и содержимое ея разлагалось нагрѣваніемъ трубки снаружи или введеніемъ въ трубку мелкаго порошка перекиси марганца. При этомъ, 17 вѣсовыхъ частей перекиси водорода разлагались съ образованіемъ воды и выдѣленіемъ 8 вѣсовыхъ частей кислорода. Одинъ атомъ кислорода (16 вѣс. частей) выдѣляется, следовательно, 34 вѣс. частями H_2O_2 , съ образованіемъ 18 вѣс. частей воды, или, другими словами, перекись водорода состоитъ изъ 1 молекулы $H_2O + 1$ атома O. Въ перекиси водорода на одинъ атомъ водорода приходится одинъ атомъ кислорода, почему простѣйшая формула (такъ называемая эмпирическая), для нея будетъ HO. Для того, чтобы рѣшить вопросъ, выражаетъ ли эта формула также и молекулу, или послѣдняя является кратнымъ отъ HO, нужно опредѣлить ея молекулярный вѣсъ, такъ какъ каждое соединеніе типа $(HO)_n$ будетъ имѣть одинаковый составъ, т. е. содержать на одну вѣсовую часть водорода 16 вѣсовыхъ частей кислорода.

Вслѣдствіе легкой разлагаемости перекиси водорода опредѣленіе плотности пара обычнымъ путемъ представляетъ затрудненія. Приходится прибѣгнуть къ другому способу, основанному на свойствахъ разбавленныхъ растворовъ; этимъ путемъ для молекулы перекиси водорода устанавливается формула H_2O_2 . Этотъ способъ въ слѣдующемъ отдѣлѣ объясняется.

Опредѣленіе молекулярнаго вѣса на основаніи пониженія температуры замерзанія и повышенія температуры кипѣнія.

40. Нѣкоторыя перепонки обладаютъ характернымъ свойствомъ пропускать только растворитель, напр., воду, но не вещество, рас-

творенное въ немъ; это такъ называемая полупроницаемая перепонка. Причина проницаемости такой перепонки, повидному, заключается не въ ситчатомъ строеніи ея, а скорѣе въ способности растворять, поглощать или связывать на одной своей сторонѣ только растворитель, и выдѣлять его вновь на другой сторонѣ. Такія полупроницаемая перепонки получаютъ, напр., при проницаніи пористаго глинянаго сосуда (отъ гальваническихъ элементовъ) сначала растворомъ желтой сыпучей соли, и затѣмъ растворомъ мѣднаго купороса; при этомъ на стѣнкахъ сосуда образуется тонкій слой желѣзистосинеродистой мѣди, обладающей свойствомъ полупроницаемости. Если помѣстить въ такой сосудъ разбавленный растворъ сахара, соли и т. д. и затѣмъ поставить его въ сосудъ съ водой, то растворенныя вещества не диффундируютъ черезъ приготовленную такимъ образомъ стѣнку. Если закрыть такой сосудъ пробуравленной пробкою, черезъ которую проходитъ стеклянная трубка, и опустить весь сосудъ въ воду, жидкость въ такой „ячейкѣ“ поднимается медленно по трубкѣ, до опредѣленной высоты.

То давленіе, которое производитъ столбъ жидкости въ трубкѣ, называется осмотическимъ давленіемъ раствора. Если закрыть такой сосудъ плотнымъ поршнемъ, то для удержанія воды отъ проникновенія въ ячейку, пришлось бы на поршень произвести давленіе, отвѣчающее давленію столба жидкости въ трубкѣ, такъ какъ жидкость въ трубкѣ поднимается до тѣхъ поръ, пока давленіе этого столба раствора не воспрепятствуетъ дальнѣйшему проникновенію воды. Исслѣдованія *вантъ-Гоффа* показали, что осмотическое давленіе слѣдуетъ законамъ *Бойля и Гэй-Люссака* (законъ расширенія газовъ *Гэй-Люссака*) такъ же, какъ и давленіе газовъ.

Если помѣстить въ сосудъ опредѣленной емкости a кгр. газа, давленіе котораго при опредѣленной температурѣ равно p , то давленіе увеличится до np , если при той же температурѣ внести въ тотъ же сосудъ na кгр. газа. Концентрація (т. е. вѣсовое количество въ единицѣ объема) газа увеличилась въ этомъ случаѣ въ n разъ.

Если осмотическое давленіе раствора, содержащаго $a\%$ какого нибудь вещества, равно p , то осмотическое давленіе при той же температурѣ na -процентнаго раствора, равно na , т. е. при увеличеніи концентраціи въ n разъ, осмотическое давленіе также увеличивается въ n разъ.

Давления, производимыя опредѣленнымъ количествомъ какого нибудь газа при постоянномъ объемѣ при абсолютныхъ температурахъ T_1 и T_2 , относятся какъ T_1 и T_2 . То же самое отклоненіе получается, если опредѣлять осмотическое давленіе раствора постоянной концентраціи при тѣхъ же абсолютныхъ температурахъ.

41. Точное доказательство высказаннаго положенія дается въ термодинамикѣ. Слѣдующимъ образомъ можно показывать, что въ разбавленныхъ растворахъ осмотическое давленіе пропорціонально концентраціи. Давленіе, производимое газомъ на стѣнки сосуда, въ которомъ онъ заключенъ, обуславливается ударами газовыхъ молекулъ о стѣнки сосуда. Можно предположить, что осмотическое давленіе получается вслѣдствіе ударовъ раствореннаго вещества объ полупроницаемую перегородку. Молекулы растворителя, приходящія въ соприкосновеніе съ перегородкой, не будутъ оказывать давленія, такъ какъ онѣ могутъ безпрепятственно проходить черезъ нее. Если увеличить концентрацію въ n разъ, то въ единицу времени будутъ ударять о стѣнки n разъ большее число молекулъ раствореннаго вещества, т. е. давленіе станетъ въ n разъ больше. Отсюда слѣдуетъ, что законъ *Бойля* вполнѣ справедливъ только для разбавленныхъ растворовъ; для концентрированныхъ растворовъ онъ представляетъ такіа же отклоненія, какъ и для газовъ при высокихъ давленіяхъ. То же самое можно сказать и относительно закона *Гэй-Люссака*.

Законы осмотического давленія находятъ себѣ опытное подтвержденіе въ измѣреніяхъ, которыя *Пфефферъ* произвелъ еще до появленія работъ *вантъ-Гоффа* съ разбавленными растворами сахара, пользуясь для этой цѣли приборомъ, сходнымъ съ выше описаннымъ.

Законы газовъ выражаются уравненіемъ:

$$PV = RT \dots \dots \dots (1)$$

въ которомъ P —давленіе, V —объемъ, T —абсолютная температура R —постоянная величина (константа). Согласно данному выше опредѣленію концентраціи, объемъ V обратно пропорціоналенъ концентраціи; поэтому вмѣсто V можно поставить $\frac{1}{C}$, если C обозначаетъ концентрацію. Тогда уравненіе принимаетъ такой видъ:

$$\frac{P}{C} = RT \dots \dots \dots (2)$$

или при постоянной температурѣ:

$$\frac{P}{C} = \text{Const} \dots \dots \dots (3)$$

Это уравненіе должно быть примѣнимо и для осмотического давленія, что и было подтверждено работами *Пфеффера* надъ водными растворами сахара различной концентраціи, какъ видно изъ нижеприведенной таблицы. Температура колебалась въ его опытахъ отъ 13.5° до 16.1° , т. е. не была вполнѣ постоянной.

C	P	$\frac{P}{C}$
1%	535 мм.	535
2 "	1016 "	508
4 "	2082 "	521
6 "	3075 "	513

Отклонения в величинах $\frac{P}{C}$, объясняются не только постоянной температурой и чрезвычайными затруднениями, с которыми сопряжены подобныя работы.

Изъ уравнения (1) слѣдуетъ далѣе, что, если V (или C) = Const, то

$$\frac{P}{T} = \text{Const.}$$

И этотъ выводъ подтвержденъ экспериментально *Пфефферомъ* надъ растворомъ сахара. какъ видно изъ слѣдующей таблицы. Растворъ сахара былъ однопроцентный.

P	T	$\frac{P}{T}$
510.	287.15.	1.7761.
520.5.	288.5.	1.8041.
544.	305.	1.7836.
567.	309.	1.8349.

Вагль-Гоффъ показалъ далѣе, что числовая величина осмотическаго давленія равна той же величинѣ газоваго давленія; изъ этого слѣдуетъ, что давленіе газа, заключеннаго въ опредѣленномъ объемѣ, равновелико съ осмотическимъ давленіемъ, которое получилось бы, если бы то же самое количество вещества было растворено въ томъ же объемѣ жидкости.

Исследования *Пфеффера* и въ этомъ случаѣ дали опытное подтвержденіе. Онъ нашелъ, что однопроцентный растворъ сахара при 7° даетъ осмотическое давленіе въ $\frac{2}{3}$ атмосферы.

Если, дѣйствительно, давленія осмотическое и газовое равны, т. е. другими словами, если законъ *Авогадро* применимъ къ разведеннымъ растворамъ, то постоянная R уравненія $PV=RT$ должна для слабыхъ растворовъ имѣть то же значеніе, какъ и для газовъ. Въ данномъ случаѣ P равняется $\frac{2}{3}$. 760=506 мм. ртутнаго столба. Въ 1% растворѣ сахара содержится 1 грм. сахара въ 100.6 куб. сант.; такъ какъ молекулярный вѣсъ сахара 342, то объемъ, содержащій 342 гр., $V = 100.6 \times 342 = 34.406$ куб. сант.; $T = 273^\circ + 7^\circ = 280^\circ$. Подставляя эти данныя въ уравненіе $R = \frac{PV}{T}$, получаемъ

$R = \frac{506 \times 34.406}{280} = 62176$, тогда какъ для газовъ (35) въ этихъ условіяхъ $R=62372$. А такъ какъ эти числа близко совпадаютъ, равенство газоваго и осмотическаго давленій можно считать доказаннымъ.

42. Изъ сказаннаго видно, что законъ *Авогадро* дѣйствителенъ и для разведенныхъ растворовъ. Если предположить, что при одинаковой температурѣ въ равныхъ объемахъ растворено одинаковое число молекулъ различныхъ веществъ, то изъ равенства газоваго и осмотического давленій слѣдуетъ, что эти вещества будутъ имѣть одинаковое осмотическое давленіе, и наоборотъ: въ равныхъ объемахъ растворовъ одинаковой температуры и осмотического давленія будетъ находиться одинаковое число молекулъ.

Такимъ образомъ, законъ *Авогадро* можетъ быть распространенъ и на растворы. Подобно тому, какъ сравненіемъ вѣсовъ равныхъ объемовъ газовъ при одинаковой температурѣ и одинаковомъ давленіи, можно опредѣлять ихъ молекулярные вѣса, точно также и въ растворахъ при одинаковой температурѣ и одинаковомъ осмотическомъ давленіи вѣсовыя количества растворенныхъ тѣлъ, въ равныхъ объемахъ растворителя, относятся какъ ихъ молекулярные вѣса.

Какъ при опредѣленіи молекулярнаго вѣса газообразныхъ веществъ опредѣляются температура, давленіе, вѣсъ и объемъ вещества, такъ и для разведенныхъ растворовъ опредѣляются тѣ же данныя, въ видѣ объема жидкости, температуры, количества раствореннаго вещества и осмотического давленія. Этимъ путемъ можно установить молекулярный вѣсъ всѣхъ веществъ, растворяющихся въ какой нибудь жидкости, причемъ вслѣдствіе большого разнообразія растворителей получается возможность опредѣлять молекулярный вѣсъ многихъ соединений, для которыхъ прежде это опредѣленіе не было возможно. Практическое затрудненіе въ данномъ случаѣ заключается въ томъ, что очень трудно непосредственно измѣрять осмотическое давленіе. Методъ этотъ оказался бы совершенно не пригоднымъ, еслибы приходилось опредѣлять абсолютную величину осмотического давленія; но на практикѣ достаточно опредѣлить, имѣютъ ли два раствора одинаковое осмотическое давленіе, такъ какъ законъ *Авогадро* требуетъ только равенства объемовъ, температуры и давленія (осмотического или газоваго), а не опредѣленія ихъ абсолютной величины. Благодаря этому можно измѣрять величины, пропорціональныя осмотическому давленію, а именно пониженіе температуры замерзанія и повышеніе температуры кипѣнія растворовъ, и по нимъ уже судить о равенствѣ или неравенствѣ осмотического давленія.

При раствореніи вещества въ какой нибудь жидкости упругость пара жидкости понижается, вследствие притяженія молекулъ растворителя частицами раствореннаго вещества, причемъ съ одной стороны онѣ противодействуютъ образованію пара, а съ другой стороны способствуютъ возвращенію и сгущенію молекулъ жидкости, перешедшихъ равныи въ парь.

Это уменьшеніе упругости пара обусловливаетъ пониженіе точки замерзанія и повышеніе точки кипѣнія, какъ видно изъ слѣдующей діаграммы. На рис. 17 *abc* изображаетъ кривую упругости пара какого либо растворителя вблизи точки замерзанія; отрѣзокъ *ab* представляетъ упругость пара затвердѣвшаго, а отрѣзокъ *bc* жидкаго растворителя. Второй отрѣзокъ всегда болѣе пологъ, чѣмъ первый, что доказывается и опытнымъ путемъ и теоретически.

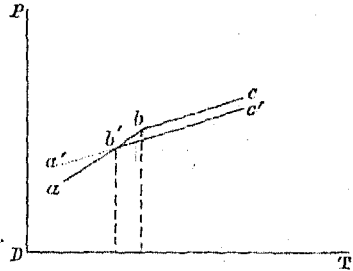


Рис. 17.

Температура замерзанія раствора—это та температура, при которой вещество можетъ существовать неопредѣленное время совместно въ твердомъ и жидкомъ состояніяхъ. Для этого необходимо, чтобы вещество въ твердомъ и жидкомъ состояніи обладало одинаковой упругостью пара. Еслибы, напр., упругость пара твердой части вещества была больше, чѣмъ жидкой, то при постоянной температурѣ паръ твердой части сгущался бы въ жидкость, причемъ твердая часть постепенно переходила бы въ жидкое состояніе. А еслибы наоборотъ упругость пара твердой части была меньше упругости пара жидкой части, то вся жидкость затвердѣла бы.

Поэтому точку замерзанія *b* можно разсматривать какъ точку пересѣченія кривыхъ упругости пара *ab* твердой и *bc* жидкой части. Разсмотримъ теперь кривую *bc'* какого нибудь раствора. Упругость пара его ниже упругости пара чистаго растворителя; поэтому точка пересѣченія ея съ кривой *ab* должна лежать болѣе налѣво, т. е. точка замерзанія понижается.

Точка кипѣнія раствора при атмосферномъ давленіи есть та температура, при которой его упругость пара равна давленію одной атмосферы. Если на оси *OP* (рис. 18) отлагать упругость пара, то линія *dd'*, параллельная оси абсциссъ, пересѣчетъ кривую упругости чистаго растворителя *abc* при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ кривую

$d'e'$ упругости раствора. Отсюда ясно, что послѣдній долженъ имѣть болѣе высокую температуру кипѣнія. Разность между точками замерзанія и кипѣнія растворителя до растворенія и послѣ растворенія вещества называютъ понижениемъ точки замерзанія и повышениемъ точки кипѣнія.

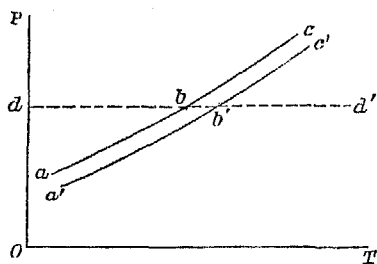


Рис. 18.

43. Связь между указанными величинами и осмотическимъ давлениемъ становится понятной изъ слѣдующихъ положеній:

1. Растворы въ одинаковыхъ растворителяхъ, отдѣленные полупроницаемой перегородкой, только въ такомъ случаѣ могутъ находиться въ равновѣсїи, если они изотоничны, т. е. обладаютъ одинаковымъ осмотическимъ давлениемъ.

Предположимъ, что оба раствора находятся въ приборѣ, состоящемъ изъ двухъ цилиндровъ, которые соединены посредствомъ трубки, снабженной полупроницаемой перегородкой. Уровень жидкости въ обоихъ цилиндрахъ будемъ поддерживать все время на той-же высотѣ приливаніемъ и сливаніемъ растворовъ.

Растворъ, обладающій большимъ осмотическимъ давлениемъ, будетъ отнимать растворитель отъ второго раствора, такъ какъ, благодаря большому давленію, производимому находящимися въ растворѣ молекулами на свободную поверхность жидкости, первый растворъ будетъ стремиться къ увеличенію своего объема насчетъ второго раствора. Равновѣсїе наступитъ лишь тогда, когда на единицу свободныхъ поверхностей жидкостей по обѣ стороны полупроницаемой перегородки растворенныя молекулы будутъ производить одинаковое давленіе, или другими словами, когда растворы будутъ изотоничны.

2. Изотоничные растворы въ одинаковыхъ растворителяхъ имѣютъ при равной температурѣ одинаковую упругость пара.

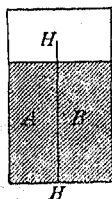


Рис. 19.

Доказательство этого положенія вытекаетъ изъ противорѣчїя при допущенїи, что упругости пара изотоничныхъ растворовъ не равны. На рис. 19 изображенъ закрытый сосудъ, раздѣленный полупроницаемой перегородкой NN на 2 части, въ которыхъ находится изотоничные растворы A и B ; въ верхней части отдѣленія сосуда между собою сообщаются. Допустимъ затѣмъ, что упругость пара A больше чѣмъ раствора B : въ такомъ случаѣ паръ изъ A выдѣлялся бы и стучался бы въ B . Слѣдствіемъ этого было бы то, что изотоничность A и B была бы нарушена, такъ какъ растворъ A сталъ бы концентрированнѣе, B слабѣе. А затѣмъ, согласно первому положенію, черезъ NN часть растворителя перешла бы отъ B къ A . Возможность *perpetuum mobile* здѣсь исключается только при принятїи одинаковой упругости пара растворовъ.

Возможность *perpetuum mobile* здѣсь исключается только при принятїи одинаковой упругости пара растворовъ.

3. Изотоничные растворы в одинаковых растворителях имеют одинаковую точку замерзания.

Температура замерзания жидкости есть та температура, при которой вещество может существовать неопределенно долгое время совместно в твердом и жидком состояниях, для чего необходимо, чтобы в обоих состояниях оно имело одинаковую упругость пара, как было указано в предыдущем параграфѣ (42).

Возьмемъ опять тотъ же приборъ, въ которомъ, кромѣ изотоничныхъ растворовъ *A* и *B*, находится еще твердый растворитель *C* (рис. 20). Положимъ, что *A* и *C* имеютъ одинаковую упругость пара; тогда согласно опредѣленію она отвлечала бы температуру замерзания *A*. Такъ какъ *A* и *B* изотоничны, то упругость ихъ паровъ одинакова; отсюда слѣдуетъ, что и *B* имѣетъ ту же упругость пара, какъ *C*. Въ такомъ случаѣ *B* и *C* также должны имѣть одну и ту же температуру замерзания, а слѣд., *A* и *B* тоже имѣютъ въ точкѣ замерзания ту же температуру какъ *C*, т. е. они имѣютъ одинаковую температуру замерзания.

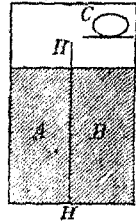


Рис. 20.

4. Изотоничные растворы в одинаковых растворителях имеют одинаковую точку кипѣнія.

Какъ уже было указано (42), температурой кипѣнія раствора называется та температура, при которой упругость его пара равна одной атмосферѣ. Следовательно, два раствора съ одинаковымъ растворителемъ имѣютъ при температурѣ кипѣнія одинаковую упругость пара. Выше было уже указано, что растворы, съ одинаковой упругостью пара и одинаковой температурой изотоничны. Если въ данномъ случаѣ растворы имѣютъ одинаковую упругость пара (въ точкѣ кипѣнія) и если они изотоничны, то они должны имѣть одинаковую температуру кипѣнія.

Такъ какъ изотоничность обуславливаетъ одинаковыя точки замерзания и кипѣнія, то отсюда ясно, что для изотоничныхъ растворовъ в одинаковыхъ растворителяхъ, пониженіе точки замерзания и повышеніе точки кипѣнія, будутъ также одинаковыя.

Итакъ, опредѣленіе пониженія точки замерзания и повышенія точки кипѣнія даютъ возможность судить объ изотоничности растворовъ. Для опредѣленія молекулярнаго вѣса по этому способу опредѣляютъ точку замерзания какой либо жидкости, напр., воды, фенола и т. д., затѣмъ растворяютъ 1 граммъ-молекулу (24) вещества, молекулярный вѣсъ котораго опредѣленъ другими способами, въ опредѣленномъ вѣсовомъ количествѣ (слѣдовательно, въ опредѣленномъ объемѣ) этого растворителя, и наблюдаютъ пониженіе точки замерзания такого раствора.

Это пониженіе точки замерзания будетъ всегда одинаковое для одной граммъ-молекулы какого бы то ни было вещества, раство-

ренного въ томъ же объемѣ жидкости, такъ какъ такіе растворы изотоничны. Другими словами, пониженіе точки замерзанія (депрессія) на одну граммъ-молекулу раствореннаго вещества для каждаго растворителя есть величина постоянная.

Если приготовить 1% растворъ какого нибудь вещества, молекулярный вѣсъ M котораго неизвѣстенъ, и опредѣлить пониженіе точки замерзанія (которое назовемъ Δ), получаемъ:

$$\Delta M = \text{const.}$$

Очевидно, что эта формула применима и для повышенія точки кипѣнія. M здѣсь единственная неизвѣстная, которая и опредѣляется вычисленіемъ.

Примѣръ: Многочисленными наблюденіями установлено, что произведеніе пониженія точки замерзанія водныхъ растворовъ на молекулярный вѣсъ равно 19; т. е. для воды:

$$\Delta M = 19.$$

Пониженіе точки замерзанія 3.3%-наго раствора перекиси водорода равно 2.03° . Отсюда для 1% раствора пониженіе равняется $\frac{2.03}{3.3} = 0.615^\circ$,

т. е. $\Delta = 0.615$; по этому молекулярный вѣсъ $M = \frac{19}{0.615} = 30.9$.

Формула ОН отвѣчаетъ молекулярному вѣсу 17, а H_2O_2 отвѣчаетъ 34; такъ какъ вторая формула ближе подходит къ найденному молекулярному вѣсу, то перекиси водорода дается удвоенная эмпирическая формула, т. е. H_2O_2 .

Въ „Органической химіи“ (13) приводятся константы пониженія точки замерзанія (молекулярное пониженіе точки замерзанія), а также константы повышенія точки кипѣнія (молекулярное повышеніе точки кипѣнія) для такихъ веществъ, которые особенно пригодны для подобныхъ наблюденій.

Молекулярное пониженіе точки замерзанія и молекулярное повышеніе точки кипѣнія могутъ быть вычислены по формулѣ $\frac{0.02 \cdot T^2}{W}$, *валтъ-Госбфа*, гдѣ T абсолютная температура плавленія или кипѣнія, W —скрытая теплота плавленія или испаренія на 1 кгр. растворителя.

Способъ опредѣленія молекулярнаго вѣса по пониженію точки замерзанія называется криоскопическимъ.

Приборъ для опредѣленія пониженія температуры замерзанія (депрессія) (рис. 21) состоитъ изъ широкаго пробирнаго цилиндра съ боковой трубкой для введенія вещества. Въ цилиндръ вставлены термометръ, съ дѣленіями

на соты доли градуса, и мѣшалка. Цилиндръ помѣщается въ болѣе широкій стеклянный сосудъ съ жидкостью, служащею для охлажденія раствора; температура ниже его температуры замерзанія. Для болѣе равномернаго охлажденія пробирный цилиндръ помѣщается во второй такой же, но болѣе широкій цилиндръ. Испытуемый растворъ охлаждають при постоянномъ помѣшиваніи до начала замерзанія. Температура, до того равномерно понижавшаяся, въ этотъ моментъ нѣсколько повышается вслѣдствіе выдѣленія скрытой теплоты

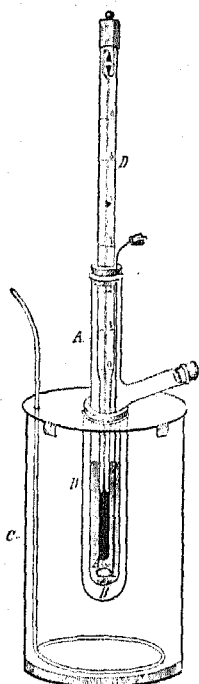


Рис. 21. Приборъ Бекмана для опредѣленія пониженія точки замерзанія.

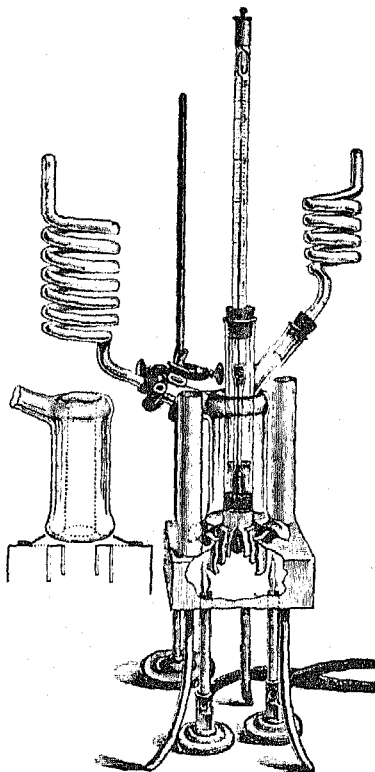


Рис. 22. Приборъ Бекмана для опредѣленія повышенія точки кипѣнія.

плавленія и быстро достигаетъ извѣстнаго максимума, на которомъ она останавливается на 2—3 минуты. Эта температура и считается температурою замерзанія раствора.

Приборъ для опредѣленія повышенія температуры кипѣнія состоитъ изъ стекляннаго сосуда, въ который помѣщается растворъ и немного бисера для болѣе равномернаго кипѣнія (рис. 22). Онъ соединяется съ восходящимъ холодильникомъ (на рис. справа). Термометръ съ дѣленіями на соты доли градуса устанавливается такимъ образомъ, чтобы резервуаръ его былъ погру-

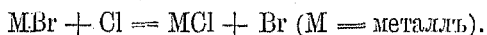
жель въ жидкость. Сосудъ съ растворомъ помѣщается во второй сосудъ съ жидкостью, служащею для нагреванія (на рис. отдѣльно слѣва) и передающею тепло сосуду съ растворомъ. Этотъ второй сосудъ соединяется также съ восходящимъ холодильникомъ (на рис. слѣва). Если высота барометра въ продолженіе опыта не измѣняется, термометръ долгое время показываетъ постоянную температуру, такъ что отчитываніе ея легче и точнѣе, нежели въ приборѣ для опредѣленія депрессіи.

Б р о м ъ.

44. Вълѣдствіе большого сродства къ различнымъ веществамъ, бромъ въ свободномъ состояніи въ природѣ не встрѣчается; въ соединеніи съ металлами онъ входитъ въ составъ солей морской воды, въ которой и былъ открытъ *Балларомъ* въ 1826 году. Въ большемъ количествѣ соединенія брома встрѣчаются въ Стасфуртскихъ соляхъ.

Въ Стасфуртѣ имѣются большія залежи каменной соли (поваренной соли); надъ слоемъ каменной соли лежитъ поверхностный слой солей, который предварительно удаляется при разработкѣ каменной соли. Встрѣчающіяся въ поверхностныхъ слояхъ соли въ прежнее время не имѣли цѣны, но съ тѣхъ поръ, какъ стало извѣстно, что въ нихъ содержатся различныя соли калия, бромистыя соединенія и т. д., представляющія собою цѣнные продукты, эти слои служатъ источникомъ для полученія многихъ соединеній, имѣющихъ большое значеніе въ технику и науку.

Для очищенія эти стасфуртскія поверхностныя соли растворяются въ водѣ, большая часть воды выпаривается и тогда кристаллизуются различныя соли, послѣ чего остается такъ называемый „маточный рассоль“, содержащій наиболѣе растворимыя соли, между прочимъ бромистый магній $MgBr_2$. Этотъ маточный рассоль перерабатывается на бромъ; способъ полученія его основанъ на томъ, что хлоръ вытѣсняетъ свободный бромъ изъ бромистыхъ металловъ:



На практикѣ производство ведется такимъ образомъ, что маточный рассоль стекаетъ сверху черезъ башню, наполненную круглыми камнями, для увеличенія поверхности жидкости, снизу же въ башню пропускается струя хлора, который на пути къ верху приходитъ въ соприкосновеніе съ маточнымъ рассоломъ, содержащимъ бромистыя соединенія. Полученный такимъ образомъ бромъ всегда содержитъ немного хлора, для удаленія котораго его перегоняютъ надъ бромнымъ желѣзомъ.

Другой способъ получения брома изъ маточнаго разсола, аналогичный получению хлора (25), заключается въ перегонкѣ разсола съ перекисью марганца и сѣрной кислотой.

Полученный такимъ образомъ бромъ, влажный вслѣдствіе содержащаго небольшого количества воды, взбалтываютъ для высушиванія съ кружкой сѣрной кислотой и снова перегоняютъ.

Физическія свойства. При обыкновенной температурѣ бромъ представляетъ собою жидкость и кромѣ ртути является единственнымъ элементомъ, жидкимъ при обыкновенной температурѣ. Бромъ затвердѣваетъ при -7.3° и кипитъ при 59° ; онъ темнокоричневаго цвѣта, прозраченъ только въ тонкихъ слояхъ; при температурѣ жидкаго водорода ($20^{\circ}.5$ абсолютной температуры) онъ становится безцвѣтнымъ. *Моассанъ* наблюдалъ то же явленіе для хлора и фтора. Уже при обыкновенной температурѣ бромъ выдѣляетъ бурныя пары неприятнаго запаха, раздражающаго слизистую оболочку, откуда и его названіе *Bromos* = вонь). Удельный вѣсъ брома 3.1883 при 0° . Въ 100 частяхъ воды растворяются 3.5 вѣсовыхъ части брома; въ растворѣ бромистаго калия бромъ растворяется въ большемъ количествѣ. Плотность пара = 79.96 ($0 = 16$).

Химическія свойства брома воиольг аналогичны свойствамъ хлора, но онъ реагируетъ менѣе энергично, чѣмъ хлоръ. Въ то время, какъ хлоръ, напр., съ водородомъ на свѣту соединяется уже при обыкновенной температурѣ, бромъ въ этихъ условіяхъ съ водородомъ не соединяется. Тѣмъ не менѣе сродство брома ко многимъ элементамъ очень велико: бромъ энергично дѣйствуетъ на фосфоръ; если всыпать мышьякъ или сурьму въ видѣ порошка въ бромъ, они энергично соединяются съ раскислвціемъ. Замѣчательно, что щелочные металлы калий и натрій, близкіе по многимъ свойствамъ, не одинаково относятся къ брому: калий уже при обыкновенной температурѣ энергично реагируетъ съ бромомъ, тогда какъ натрій при этихъ условіяхъ съ бромомъ не соединяется.

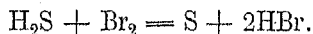
Молекула брома состоитъ изъ двухъ атомовъ. Такъ какъ плотность пара брома = 79.96 (см. выше), то молекулярный вѣсъ его = 159.92. А такъ какъ въ граммъ-молекулы самыхъ разнообразныхъ соединений брома никогда не встрѣчается менѣе 79.76 грм. брома, но нерѣдко кратныя его числа, то атомный вѣсъ брома = 79.36 при $H = 1$ и 79.95 при $O = 16$. Молекула брома содержитъ слѣдовательно $\frac{159.92}{79.96} = 2$ атома.

Бромистый водородъ HBr.

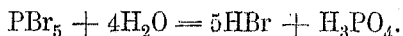
45. Бромистый водородъ представляет собою газъ: его можно получить непосредственнымъ синтезомъ изъ элементовъ, пропуская водородъ вмѣстѣ съ парами брома черезъ раскаленную трубку съ платиною чернью. На солнечномъ свѣтѣ соединеніе элементовъ происходитъ уже при 200°. Если пропустить струю водорода черезъ бромъ, такъ чтобы онъ насытился парами брома, и затѣмъ зажечь его, образуется густой туманъ бромистаго водорода.

Бромистый водородъ можно далѣе получить дѣйствіемъ водорода на бромистыя соединенія. Такъ, напр., бромистое серебро AgBr при нагреваніи образуетъ съ водородомъ HBr и металлическое серебро.

И наоборотъ, можно получить HBr дѣйствіемъ брома на водородистыя соединенія, для чего можно воспользоваться различными органическими соединеніями. Иногда дѣйствуютъ бромомъ на нафталинъ C₁₀H₈, причемъ бромистый водородъ (хотя и не совѣмъ чистый, съ примѣсью органическихъ соединеній) выдѣляется уже при обыкновенной температурѣ. HBr получается также при пропускании сѣроводорода въ бромъ подъ слоемъ воды, причемъ выдѣляется сѣра:



Обычный способъ полученія бромистаго водорода основанъ на разложеніи какого либо бромистаго соединенія дѣйствіемъ другого соединенія, содержащаго водородъ; для этого берутъ обыкновенно пятибромистый фосфоръ PBr₅ и воду:



Фосфорная кислота.

Такъ какъ фосфорная кислота не летуча, а HBr летучъ, продукты реакціи легко отдѣлить перегонкой.

Для полученія HBr по этому способу нѣтъ надобности приготовить предварительно PBr₅. Можно къ красному фосфору, осторожно подъ слоемъ воды приливать по каплямъ бромъ, причемъ происходитъ равномерное выдѣленіе HBr. На рис. 23 показано, какъ производится этотъ опытъ. Въ шариковую воронку *A* наливаютъ бромъ; при осторожномъ открываніи крана *B* онъ течетъ въ колбу *C*, въ которой находится красный фосфоръ подъ водою. Выдѣляющийся бромистый водородъ поступаетъ черезъ согнутую два раза трубку съ шарообразнымъ расширеніемъ, при *B* въ приемникъ *F*, гдѣ онъ растворяется въ водѣ. Шаръ *B* служитъ для того, чтобы предотвратить всасываніе воды изъ *F* въ колбу *C*.

Другой способъ получения бромистаго водорода заключается въ дѣйствіи разбавленной сѣрной кислоты на бромистые металлы, напр., KBr . При погруженіи перегоняется слабый растворъ бромистоводородной кислоты.

Бромистый водородъ разлагаетъ концентрированную сѣрную кислоту, такъ какъ водородъ бромистаго водорода восстанавливаетъ ее до SO_2 , съ выдѣленіемъ свободнаго брома.

Физическія свойства. При обыкновенной температурѣ бромистый водородъ — газъ; при охлажденіи онъ сгущается въ жидкость, кипящую при -64.9° (при 738.2 мм. давленія), при дальѣйшемъ охлажденіи застываетъ въ безцвѣтные кристаллы, плавящіеся при -88.5° . Онъ имѣетъ раздражающій запахъ и кислый вкусъ. Во влажномъ воздухѣ образуетъ туманъ, какъ и HCl (29). Въ водѣ HBr растворяется очень легко, при 16° приблизительно 600 объемовъ HBr въ одномъ объемѣ воды; растворимость его, слѣдовательно, больше чѣмъ хлористаго водорода.

Химическія свойства. И здѣсь важнѣе всего кислотныя свойства. Съ различными металлами, какъ то цинкъ, магній и др. водный растворъ HBr образуетъ съ выдѣленіемъ водорода соли, большинство которыхъ въ водѣ растворимо; бромистое серебро въ водѣ нерастворимо, и бромистый свинецъ трудно растворимъ въ ней.

Бромистый водородъ разлагается на составныя части, только при очень высокой температурѣ.

Составъ бромистаго водорода можно установить такимъ же образомъ, какъ и составъ хлористаго водорода. На основаніи плотности пара $HBr = 40.38$, молекулярный вѣсъ его $= 80.76$. А такъ какъ атомный вѣсъ брома $= 79.96$ (при $0 = 16$), то бромистый водородъ можетъ имѣть только формулу HBr . Далѣе, сухой газообразный бромистый водородъ можно разложить натріевой

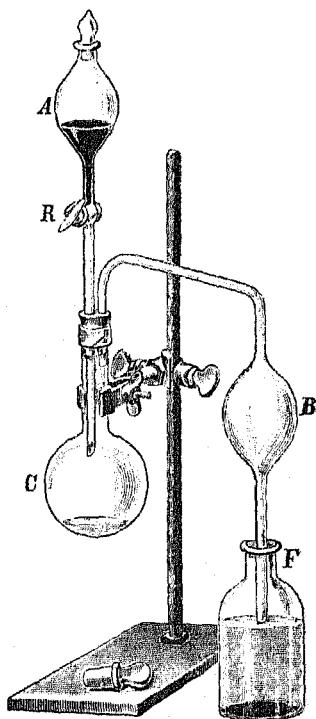


Рис. 28. Полученіе HBr .

амальгамой, причемъ получается количество водорода, равное половине его объема, что также вполне отвѣчаетъ данной молекулярной формулѣ.

И о д ѣ.

46. Это вещество было открыто въ 1812 г. *Куттуа*, но только въ 1815 г. признано *Гэй-Люссакомъ* за элементъ. Подобно хлору и бромъ; іодъ не встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи, но только въ соединеніи съ металлами. Главнымъ источникомъ для добыванія іода служатъ маточные рассолы (44), остающіеся при очищеніи чилийской селитры; далѣе іодъ получается изъ золы морскихъ водорослей, называемой въ Шотландіи kelp, а въ Нормандіи varech, и содержащей іодистые металлы. Выдѣленіе іода производится посредствомъ пропусканія хлора въ растворъ іодистыхъ соединеній, или перегонки съ перекисью марганца и сѣрной кислотой, т. е. тѣми же способами, которые примѣняются для полученія брома и хлора. Для очищенія продажнаго іода его нагреваютъ съ небольшими количествами іодистаго калия, причемъ возгоняется чистый іодъ, безъ примѣсей брома и хлора; послѣ этого онъ сушится въ экзикаторѣ надъ сѣрной кислотой.

Физическія свойства. Іодъ образуетъ плоскіе кристаллы, сѣрвато-чернаго цвѣта, съ металлическимъ блескомъ. Удѣльный вѣсъ 4.948 при 17°; при 114.2 онъ плавится, и кипитъ подъ давлениемъ въ 760 мм. при 183.05°. Пары іода¹⁾ имѣютъ красноватый темносиній цвѣтъ, отчего онъ и получилъ свое названіе. (ἰώδης = фіалковоспій). Вода растворяетъ лишь самыя незначительныя количества іода, причемъ она окрашивается въ желтый цвѣтъ. Іодъ легко растворимъ въ водномъ растворѣ іодистаго калия, съ темно-бурымъ цвѣтомъ, легко растворяется также въ нѣкоторыхъ другихъ жидкостяхъ, напр., спиртѣ, эфирѣ, сѣроуглеродѣ, хлороформѣ и т. д. Замѣчательно, что растворы іода въ спиртѣ и эфирѣ бураго цвѣта, тогда какъ растворъ его въ сѣроуглеродѣ и въ хлороформѣ фіолетоваго цвѣта. Растворы іода въ другихъ растворителяхъ (напр., въ бензолѣ) окрашены въ промежуточные цвѣта; различное окрашиваніе, по всей вѣроятности, обусловливается тѣмъ, что въ бурныхъ растворахъ имѣется соединеніе іода съ растворителемъ, фіолетовые же растворы по цвѣту близко подходятъ къ цвѣту па-

¹⁾ Пары іода образуются уже при гораздо болѣе низкой температурѣ.

ровъ іода и содержать его въ свободномъ состояніи. Это можетъ быть доказано отношеніемъ буряго раствора іода въ водѣ (къ которой прибавлено немного глицерина для повышенія растворимости іода) къ другимъ растворителямъ.

По закону *Бертелло* о распредѣленіи веществъ между несмѣшивающимися растворителями, напр., при взбалтываніи раствора іода въ водѣ (съ примѣсью глицерина) съ какою либо другою жидкостью, растворяющею іодъ, но не смѣшивающеюся съ водою, коэффициентъ распредѣленія не зависить отъ количества растворяемаго вещества (въ данномъ случаѣ іода). Законъ этотъ дѣйствительно примѣнимъ въ томъ случаѣ, когда вторымъ растворителемъ является эфиръ, растворяющій іодъ также съ бурнымъ цвѣтомъ. Но если эфиръ замѣнить хлороформомъ, въ которомъ іодъ растворяется съ фіолетовымъ цвѣтомъ, законъ *Бертелло* становится непримѣнимымъ. Это можетъ быть объяснено только при допущеніи, что іодъ въ послѣднемъ случаѣ находится въ обѣихъ жидкостяхъ (водѣ и хлороформѣ) не въ одинаковомъ состояніи.

А такъ какъ кромѣ іода и нѣкоторыя другія вещества при раствореніи ихъ въ водѣ (а также въ другихъ аналогичныхъ по составу растворителяхъ, напр., въ эфирѣ) повторяютъ эту аномалію, можно допустить, что въ подобныхъ случаяхъ между этими веществами и растворителемъ образуются въ растворахъ особыя соединенія.

47. Плотность паровъ іода = 8.72 (воздухъ = 1) при температурѣ около 600°; при высшихъ температурахъ она становится меньше, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

Температура.	Плотность пара.
878°	8.11.
1030°	6.83.
1250°	5.65.
1390°	5.23.
1500°	4.5.

Такимъ образомъ при 1500° она падаетъ почти до половины ея величины при 600°. Это явленіе, извѣстное подъ именемъ диссоціаціи, и наблюдаемое для очень многихъ другихъ веществъ, будетъ подробно разсмотрѣно ниже (49), здѣсь же упомянемъ лишь, какимъ образомъ *В. Мейеръ* и его ученики производили измѣренія упругости пара при столь высокихъ температурахъ.

Приборъ для этой цѣли (рис. 24) состоитъ изъ цилиндра высотой въ 200 мм. и діаметромъ въ 36 мм., сообщающагося съ трубкой, длиной въ 350 мм.

и діаметромъ въ 4 мм. Затѣмъ до дна широкаго цилиндра идетъ капиллярная трубка. Весь приборъ сдѣланъ изъ платины. Для опредѣленія плотности пара при высокой температурѣ аппаратъ (тщательно защищенный отъ непосредственнаго соприкосновенія съ пламенемъ) вставляется въ печь *Перро* такимъ образомъ, чтобы трубка достаточно выходила изъ печи, для возможности соединенія ея каучукомъ съ особой трубкой, имѣющей боковое отвлѣченіе для выпускага газова. Въ общемъ аппаратъ исполнѣнъ отвѣчаетъ прибору *В. Мейера* для опредѣленія плотности пара, подробно описанному въ «Органической Химіи» 11. Когда нижняя часть аппарата приняла температуру печи, плотность пара опредѣляется обычнымъ путемъ.

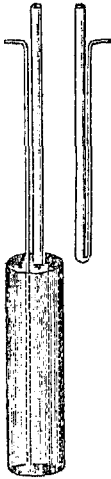


Рис. 24. Приборъ для опредѣленія плотности пара йода (по *В. Мейеру*)

При своихъ изслѣдованіяхъ *В. Мейеръ* не только опредѣлялъ плотность пара, но и старался установить ея измѣненіе съ температурой. Для этого приходилось измѣрять температуру, при которой опредѣлялась плотность пара, для чего онъ пользовался тѣмъ же приборомъ. Сначала онъ измѣрялъ объемъ воздуха (или азота) въ приборѣ при обыкновенной температурѣ, вытѣсняя его посредствомъ углекислаго газа, который проводился черезъ узкую трубку до дна сосуда; вытѣсненный воздухъ собирался въ измѣрительной трубкѣ надъ жидкимъ кали, иащѣло поглощающемъ углекислый газъ. Эта операція повторилась съ нагрѣтымъ приборомъ непосредственно послѣ

того, какъ было закончено опредѣленіе плотности пара и послѣ того, какъ нѣкоторое время черезъ аппаратъ пропускался воздухъ, для вытѣсненія пароваго вещества, плотность пара котораго опредѣлялась. Объемъ воздуха, бывшаго теперь въ аппаратѣ, позволялъ теперь вычислить температуру, такъ какъ были извѣстны объемъ, который онъ занималъ при обыкновенной (т. е. измѣренной компактной) температурѣ и коэффициентъ расширенія воздуха. Здѣсь встрѣчалось, однако, затрудненіе, такъ какъ только нижняя часть аппарата имѣла измѣряемую высокую температуру, тогда какъ боковая трубка и остальные части аппарата (напр., стеклянная отводная трубка) этой температуры не имѣли. Поэтому вводилась поправка, получаемая при помощи компенсатора. Онъ состоялъ изъ двухъ платиновыхъ трубокъ, имѣвшихъ совершенно тѣ же размѣры, (т. е. представлявшихъ тѣ же объемы), какъ и тѣ двѣ трубки, которыя выходятъ изъ широкой части аппарата; къ этимъ трубкамъ помощью платиновой проволоки прикрѣплялся компенсаторъ, причемъ можно было принять, что воздухъ въ немъ имѣлъ ту же самую температуру, какъ и соответствующія части самого прибора. Если изъ объема аппарата вычесть объемъ компенсатора при обыкновенной температурѣ и при той температурѣ, при которой опредѣлялась плотность пара, получается объемъ воздуха, заключенный при соответствующей температурѣ въ нижней широкой части прибора.

При этихъ измѣреніяхъ температуры слѣдуетъ имѣть въ виду еще слѣдующее. Методъ выработанъ въ предположеніи, что коэффициентъ расшире-

ния воздуха при данныхъ высокихъ температурахъ остается постояннымъ, или, иначе говоря, что плотность воздуха остается постоянной, а не уменьшается, какъ это имѣетъ мѣсто для паровъ іода. Однако, это предположеніе можетъ возбуждать сомнѣнія, и для того, чтобы его проверить, пришлось бы измѣрять объемъ при какойнибудь опредѣленной высокой температурѣ, тогда какъ въ данномъ случаѣ температура неизвѣстна и выводится изъ объема. Для рѣшенія этого вопроса, были произведены измѣренія температуры при помощи различныхъ газовъ по вышеуказанному методу; результаты получались тождественные, и было бы въ высшей степени не правдоподобно, если бы всѣ взятые газы (кислородъ, азотъ, углекислый газъ, сѣрный газъ) показывали пониженіе плотности, и притомъ одинаковое для всѣхъ этихъ газовъ; поэтому можно было допустить, что расширеніе ихъ происходитъ нормально.

Химическія свойства іода напоминаютъ свойства хлора и брома. Но сродство къ другимъ элементамъ у іода въ общемъ слабѣе, чѣмъ у названныхъ обоихъ галогеновъ. Съ металлами, напр., ртутью, іодъ соединяется непосредственно, образуя соли, іодистые металлы. Характерно для іода интенсивное синее окрашиваніе съ растворомъ крахмала (крахмальнымъ клейстеромъ); этимъ способомъ могутъ быть открыты малѣйшіе слѣды іода. Окрашиваніе исчезаетъ при кипяченіи и снова появляется при остываніи раствора только, если кипяченіе продолжалось не слишкомъ долго.

Синее окрашиваніе, получаемое при дѣйствіи іода на растворъ крахмала, не обуславливается образованіемъ особаго соединенія, а объясняется поглощеніемъ іода крахмаломъ. Количество іода, извлекаемого крахмаломъ изъ раствора іода въ іодистомъ калии, зависитъ отъ концентрации послѣдняго; оно неустойчиво даже при большомъ избыткѣ крахмала, чего слѣдовало бы ожидать, если бы образовалось соединеніе обоихъ этихъ веществъ.

Молекула іода состоитъ, какъ и молекула брома, изъ двухъ атомовъ, т. е. выражается формулой I_2 при 600° ; выше 1500° она состоитъ изъ одного атома, такъ какъ плотность пара при этой температурѣ въ 2 раза меньшая.

Іодистый водородъ HI.

48. Іодистый водородъ можетъ быть полученъ прямымъ синтезомъ изъ элементовъ; это лучший способъ для полученія вполне чистаго іодистаго водорода. Для этой цѣли водородъ и пары іода пропускаютъ черезъ нагрѣтую платиновую чернь.

Іодистый водородъ можетъ быть далѣе полученъ дѣйствіемъ іода на водородистыя соединенія, для чего особенно пригодны органическія водородистыя соединенія, въ особенности канифоль и канай-

скій бальзамъ. Этотъ методъ часто примѣняется для получения іодистаго водорода, который въ этомъ случаѣ однако содержитъ примѣси органическихъ веществъ. Іодистый водородъ получается также дѣйствіемъ іода на сѣроводородную воду, причемъ выдѣляется свободная сѣра (45). Примѣромъ дѣйствія водорода на іодистыя соединенія можетъ служить возстановленіе AgI водородомъ, съ образованіемъ HI .

Примѣняется также дѣйствіе іодистаго соединенія на водородистое соединеніе, напр., разложеніе PJ_3 или PJ_5 водою. Какъ указано въ 45, можно исходить изъ краснаго фосфора, воды и іода; этимъ способомъ чаще всего и пользуются для приготовленія HI .

По *Гиттерману* лучше всего взять желтый фосфоръ (4 грм.) въ видѣ малыхъ кусковъ, прибавить къ нему 44 грм. іода, и разложить образовавшееся соединеніе фосфора небольшимъ количествомъ воды. Для того, чтобы освободить іодистый водородъ отъ избытка свободного іода, его пропускаютъ черезъ красный фосфоръ.

Разложеніе талоннаго соединенія щелочнаго металла сѣрной кислотой при іодѣ еще менѣе примѣнимо, чѣмъ при бромѣ, такъ какъ іодистый водородъ еще легче окисляется сѣрной кислотой.

Физическія свойства. HI безцвѣтный газъ, удѣльнаго вѣса 62.94 ($\text{O} = 16$), сильно дымитъ на воздухѣ, имѣетъ ясно выраженную кислую реакцію и ѣдкій запахъ. При 0° и 4 атмосферахъ давленія HI сгущается въ безцвѣтную жидкость, кипящую подъ давленіемъ въ 730.4 мм. при -34.14° ; твердый HI плавится при -50.8° . HI въ водѣ очень легко растворимъ; при 10° 1 объемъ воды растворяетъ 425 объемовъ HI . Такой растворъ сильно дымитъ и, вслѣдствіе выдѣленія свободного іода, черезъ нѣкоторое время окрашивается въ темпобурый цвѣтъ.

Химическія свойства. Водный растворъ іодистаго водорода обладаетъ ясно выраженнымъ характеромъ кислоты; съ металлами выдѣляетъ водородъ съ образованіемъ солей (іодистые металлы), которыя почти всѣ растворимы въ водѣ, кромѣ іодистаго серебра, іодистаго таллія, іодистаго палладія и іодной ртути; іодистый свинецъ при обыкновенной температурѣ мало растворимъ. Кромѣ кислотнаго характера HI обладаетъ еще однимъ свойствомъ, отсутствующимъ у HCl и HBr ,—вслѣдствіе легкой разлагаемости на H и I онъ обладаетъ свойствами сильнаго возстановителя, особенно при нагрѣваніи. Было уже упомянуто, что водный растворъ іодистаго водорода (вслѣдствіе окисленія на воздухѣ) окрашивается въ бурый

вѣтъ съ выдѣленіемъ іода, особенно подъ вліяніемъ свѣта. При болѣе высокой температурѣ газообразный HI разлагается на H_2 и I_2 , что замѣтно по появленію фіолетовыхъ паровъ іода. Возстановительныя свойства HI находятъ обширное примѣненіе въ органической химіи.

Формула іодистаго водорода. Плотность пара этого вещества равна 62.94, откуда молекулярный вѣсъ его 125.88. Атомный вѣсъ іода 125.91 ($O=16$), слѣдовательно, молекулярный вѣсъ іодистаго водорода отвѣчаетъ формулѣ $\text{HI}=126.91$.

Диссоціація.

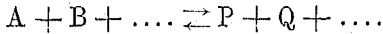
49. Если газообразный іодистый водородъ подвергнуть медленному повышенію температуры, то при определенной температурѣ, нѣсколько выше 180° , начинается разложеніе его на водородъ и пары іода. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры разложеніе идетъ энергичнѣе, но все же не до конца; при еще болѣе сильномъ повышеніи температуры наступаетъ въ заключеніе полное распаденіе HI на элементы. Если затѣмъ подвергнуть смѣсь медленному охлажденію, она претерпѣваетъ обратное превращеніе, причемъ степень разложенія при каждой температурѣ получается одинаковая, безразлично, производятъ ли наблюденіе при переходѣ отъ низкой температуры къ высокой или наоборотъ отъ высокой къ низкой температурѣ, если только данная температура остается нѣкоторое время постоянной.

Подобное явленіе наблюдается и для многихъ другихъ веществъ: оно извѣстно подъ именемъ диссоціаціи и было изучено впервые въ 1857 г. *Сенъ-Кларъ Девиаллемъ*.

Для определенной температуры степень разложенія іодистаго водорода получается всегда одинаковая. Отсюда слѣдуетъ, что если исходить изъ свободныхъ водорода и іода и нагрѣвать ихъ при какой либо определенной температурѣ въ теченіе нѣкотораго времени, получается смѣсь газовъ того же состава, какъ и при разложеніи іодистаго водорода при той же температурѣ. Это вполне подтверждается опытомъ. Если взять, напр., эквивалентныя количества іода и водорода и нагрѣвать ихъ въ запаянномъ сосудѣ до 445° (опусканіемъ сосуда въ пары кипящей сѣры), количество іодистаго водорода, которое при этомъ образуется, равно 78.96% , т. е. 21.04% газовой смѣси остаются свободными. Если затѣмъ взять

такой же сосудъ, наполненный Н₂, и нагревать его до той же температуры, то изъ всего количества разлагается 21.5%, т. е. получается число, близко подходящее къ даннымъ предыдущаго опыта.

Реакціи, которыя приводятъ къ одинаковому конечному результату, независимо отъ того, исходить ли изъ одного ряда или системы веществъ (Н₂+J₂) или изъ другой системы (2НJ), называются обратимыми; если достигнуто конечное состояніе, обѣ системы находятся между собою въ равновѣсіи. Если имѣется система А + В + ..., которая отчасти переходитъ въ другую Р + Q + ..., то равновѣсіе между этими двумя системами выражается двумя стрѣлками, направленными въ обратныя стороны (\rightleftharpoons), т. е.



Мы видѣли (48), что при полученіи іодистаго водорода применялась для ускоренія реакціи платиновая чернь. Но ни этотъ ни другіе катализаторы не могутъ измѣнить конечныхъ условій равновѣсія. Напр., эмпирически найдено, что при 350° въ отсутствіи платиновой черни, разлагается 18,6% іодистаго водорода, въ присутствіи же катализатора разлагается 19%; оба эти числа одинаковы въ предѣлахъ погрѣшности опыта. Это подтверждается и теоретическими соображеніями. Если бы катализаторъ обладалъ способностью вліять на равновѣсіе, мы пришли бы къ необходимости допущенія въ этомъ случаѣ *perpetuum mobile*. Поочередно прибавляя и удаляя катализаторъ, мы могли бы послѣдовательно измѣненіемъ равновѣсія въ ту и другую сторону получать энергію, которую можно было бы безъ пониженія температуры превращать въ работу, что немыслимо по законамъ термодинамики.

Возникаетъ вопросъ, какимъ же образомъ устанавливается равновѣсіе, почему не идетъ до конца разложеніе, наступающее при нѣкоторой опредѣленной температурѣ. Удовлетворительный отвѣтъ на этотъ вопросъ даетъ кинетическая теорія газовъ, по которой молекулы газовъ находятся въ непрерывномъ движеніи; при каждой опредѣленной температурѣ имѣется постоянная средняя скорость молекулъ, тогда какъ скорости отдѣльныхъ молекулъ значительно разнятся одна отъ другой. Атомы въ молекулахъ находятся также въ подвижномъ состояніи, такъ какъ вслѣдствіе непрерывнаго столкновенія молекулъ между собой они тоже выводятся изъ состоянія равновѣсія. Съ увеличеніемъ скорости движенія молекулъ увеличивается и подвижность атомовъ; эта подвижность можетъ при повышеніи температуры сдѣлаться столь рѣзкой, что атомы вый-

дуть из сферы [ихъ взаимнаго притяженія, и въ такомъ случаѣ молекулы распадаются. Это явленіе будетъ имѣть мѣсто, въ газовой средѣ при опредѣленной температурѣ, только для тѣхъ молекулъ, скорость которыхъ выше нѣкотораго предѣла, а этимъ и объясняется то, что разложеніе происходитъ только частное. Аналогично, можно объяснить и то обстоятельство, что и соединеніе происходитъ лишь частное. Освобождающіеся изъ молекулъ атомы попадаютъ въ сферу притяженія разнородныхъ атомовъ, и если ихъ скорости недостаточно велики для того, чтобы преодолѣть это притяженіе, между ними происходитъ соединеніе.

Образованіи и разложенія йодистаго водорода на основаніи сказаннаго можно себѣ представить слѣдующимъ образомъ. Двѣ молекулы HJ встрѣчаются въ такомъ состояніи движенія ихъ атомовъ, что атомы H и J переходятъ въ сферу притяженія одноименныхъ атомовъ, причемъ образуются H_2 и J_2 . Съ другой стороны, и эти молекулы H_2 и J_2 могутъ встрѣтиться въ такомъ состояніи, что атомы H и J приходятъ въ сферу ихъ обоюднаго притяженія, причемъ образуются двѣ молекулы HJ .

Состояніе равновѣсія сводится, слѣдовательно, къ тому, что въ единицу времени изъ первой системы во вторую переходитъ столько же молекулъ, сколько изъ второй системы въ первую. Пока состояніе равновѣсія не достигнуто, количества, которыя въ единицу времени переходятъ изъ одной системы въ другую, еще не равны. Для того, чтобы въ болѣе сжатой формѣ объяснить условія равновѣсія, приходится ввести понятіе о скорости реакціи. Скорость реакціи выражается числомъ, пропорціональнымъ количеству граммъ-молекулъ, перешедшихъ въ единицу времени изъ одной системы въ другую.

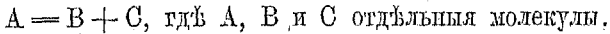
Положимъ, что въ единицѣ объема (напр., 1 литръ) имѣется a граммъ-молекулъ вещества A , которыя могутъ войти въ химическую реакцію съ веществомъ B . Если въ единицу времени (напр., 1 минуту) $\frac{a}{n}$ граммъ-молекулъ A соединятся съ B , то скорость реакціи въ S выразится:

$$S = k \cdot \frac{a}{n},$$

гдѣ k есть величина постоянная. Положимъ далѣе, что первоначально было только $\frac{1}{2} a$ граммъ-молекулъ A въ литрѣ; въ такомъ случаѣ въ одну минуту соединится только $\frac{1}{2} \frac{a}{n}$ вещества A съ B ,

т. е. скорость реакции пропорциональна количеству грамм-молекулъ въ литрѣ, или, что то же самое, пропорциональна концентрации. Это положеніе имѣетъ очень широкое примѣненіе и извѣстно подъ названіемъ закона дѣйствія химическихъ массъ.

50. Положимъ, что вслѣдствіе нагрѣванія молекула какого нибудь вещества разложится на двѣ другія молекулы, что выражается уравненіемъ:



Вещества A первоначально въ одномъ литрѣ было a грамм-молекулъ и въ извѣстный промежутокъ времени t , x грамм-молекулъ его подверглось разложенію. Требуется опредѣлить скорость реакціи въ каждый моментъ ея. Въ началѣ (въ первую минуту) скорость реакціи пропорциональна a , по истеченіи времени t , когда концентрація A упадетъ до $(a-k)$, въ минуту разложится количество, пропорциональное $(a-k)$. Такимъ образомъ скорость реакціи постоянно уменьшается, и отсюда ясно, что $s=k \cdot a$ и $s_1=k \cdot (a-k)$ не вполне точно передаютъ скорость реакціи въ первую минуту и въ минуту по истеченіи времени t . Эти величины были бы точны въ томъ случаѣ, если бы въ теченіе этихъ минутъ концентрація оставалась постоянной, а не уменьшалась непрерывно, какъ это происходитъ на самомъ дѣлѣ. Тѣмъ не менѣе мы можемъ приблизиться къ настоящей скорости, если вмѣсто одной минуты будемъ брать самую малую часть этой единицы времени, которую назовемъ Δt ; предположеніе, что концентрація при этомъ не мѣняется, становится тѣмъ правдоподобнѣе, чѣмъ меньше мы возьмемъ Δt . Положимъ далѣе, что количество A , перешедшее въ этотъ очень малый промежутокъ времени Δt , будетъ Δk ; тогда $\frac{\Delta k}{\Delta t}$ должно очень близко выражать настоящую скорость, такъ какъ оно выражаетъ количество вещества, разложившагося въ промежутокъ времени, въ продолженіе котораго концентрація не измѣнялась. Выраженіе это будетъ въ точности, или, вѣрнѣе, очень близко, отвѣчать скорости реакціи, если мы Δt возьмемъ безконечно малымъ. Обыкновенно безконечно малыя величины выражаютъ черезъ dx ; отсюда имѣемъ $\frac{dx}{dt}$. Тогда математическое выраженіе скорости во время t , при концентраціи $(a-x)$, будетъ слѣдующее:

$$S = \frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

гдѣ k есть постоянный множитель, или такъ называемая постоянная реакціи (константа), постоянная скорость реакціи.

Реакціи, подобная рассмотрѣнной, называется унимолекулярной; если въ реакціи принимаютъ участіе двѣ (одинаковыя или различныя) молекулы, ее называютъ бимолекулярной и выражаютъ слѣдующимъ образомъ:



Въ такомъ случаѣ формула для скорости реакціи получается другая. Положимъ, что въ реакціи участвуютъ, въ литрѣ, a граммъ-молекулъ вещества A и b граммъ-молекулъ вещества B , и что въ промежутокъ времени t , x граммъ-молекулъ A и B вошли въ реакцію; въ этотъ моментъ имѣется неизмѣнившихся $(a-x)$ граммъ-молекулъ A и $(b-x)$ граммъ-молекулъ B . Если бы въ реагирующей средѣ заключалась только одна молекула A , то возможность для нея вступить въ реакцію съ B была бы пропорціональна количеству молекулъ B . Если же имѣются $(a-x)$ молекулъ A , то эта возможность будетъ въ $(a-x)$ разъ больше. Скорость реакціи, слѣдовательно, пропорціональна произведенію этихъ величинъ, т. е.:

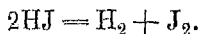
$$S_1 = \frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x),$$

гдѣ k опять величина постоянная.

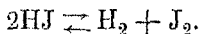
Въ этомъ случаѣ температура принимается—постоянной. Ниже (104) мы увидимъ, что температура имѣетъ большое вліяніе на скорость реакціи.

51. Изъ сказаннаго понятно, какимъ образомъ мы можемъ выражать состояніе равновѣсія. Если скорость реакціи одной системы S , другой— S_1 , то равновѣсіе наступаетъ при $S = S_1$.

Состояніе равновѣсія можетъ быть, слѣдовательно, определено какъ такое состояніе, при которомъ скорости реакціи обѣихъ системъ равны. Примѣнимъ эти разсужденія къ диссоціаціи іодистаго водорода, которая выражается уравненіемъ:



Или для обозначенія обратимости реакціи:



Если первоначально въ единицѣ объема содержалось a граммъ-молекулъ HJ , изъ которыхъ, по истеченіи нѣкотораго времени, x

грам.-молекулъ разложилось, то скорость разложенія въ этотъ моментъ (такъ какъ $a = b$, и реакція, очевидно, бимолекулярная) будетъ:

$$S = C (a-x)^2,$$

гдѣ C величина постоянная.

Такимъ образомъ изъ x грам.-молекулъ HJ образовалось $\frac{x}{2}$ грам.-молекулъ H_2 и столько же граммъ-молекулъ J_2 . Отсюда скорость образованія HJ изъ H_2 и J_2 выражается:

$$S_1 = C_1 \left(\frac{x}{2}\right)^2,$$

гдѣ C_1 величина постоянная; равновѣсіе получится въ томъ случаѣ, если:

$$C (a-x)^2 = C_1 \left(\frac{x}{2}\right)^2 \text{ или } \left(\frac{x}{a-x}\right)^2 = K,$$

гдѣ $K = \frac{4C}{C_1}$.

Это уравненіе можно написать въ другомъ видѣ, такъ какъ въ газяхъ число молекулъ въ единицѣ объема пропорціонально давленію (31). Положимъ, что въ данный моментъ давленіе неразложившагося HJ равно p , давленіе водорода p_1 и давленіе паровъ іода p_2 ; тогда постоянная равновѣсія K выразится уравненіемъ:

$$\frac{p_1 \cdot p_2}{p^2} = K.$$

Установлено, что диссоціація становится меньше, если къ газообразному іодистому водороду до начала опыта прибавить водородъ или пары іода. Это вытекаетъ и изъ вышеприведеннаго уравненія, такъ какъ новая примѣсь влечетъ за собою увеличеніе p_1 или p_2 ; для того, чтобы K осталось постояннымъ, должно увеличиться и p , т. е. количество неразложившагося іодистаго водорода. Далѣе при увеличеніи въ n разъ величинъ p , p_1 и p_2 , т. е. при сжатии или расширеніи при постоянной температурѣ находящагося въ состояніи диссоціаціи іодистоводороднаго газа, степень диссоціаціи должна оставаться неизмѣнной, такъ какъ

$$\frac{np_1 \cdot np_2}{(np)^2} = \frac{p_1 p_2}{p^2}.$$

Это также подтверждается опытом.

При диссоциации HJ объемъ газа не измѣняется, такъ какъ 2 молекулы HJ вновь образуютъ 2 молекулы (H_2 и J_2). Во всѣхъ подобныхъ случаяхъ степень диссоциации независима отъ объема, такъ какъ при его увеличеніи или уменьшеніи пропорціонально измѣняется и концентрація дѣйствующихъ другъ на друга газовъ, а потому въ уравненіи сокращается и опредѣляющій ихъ факторъ.

Чистый водородъ разлагается также свѣтомъ; замѣчательно, что это разложение мономолекулярное ($HJ = H + J$), тогда какъ разложение при повышеніи температуры бимолекулярное. Это доказывается слѣдующимъ образомъ. Если реакція мономолекулярная, то уравненіе скорости разложенія $\frac{dx}{dt} = K(a-x)$. Если же она бимолекулярная ($2HJ = H_2 + J_2$), то уравненіе $\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$. Интегральное исчисленіе позволяетъ рѣшить эти уравненія по K ; изъ перваго уравненія изъедемъ тогда (l = натуральный логарифмъ):

$$K = \frac{1}{t} l \frac{a}{a-x}, \quad (1).$$

изъ второго:

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (2).$$

Опредѣляя x для различныхъ значеній t , можно вычислить величины постоянной K . Въ зависимости отъ того, получается ли постоянная величина для K при расчетахъ по уравненію (1) или по уравненію (2), реакція будетъ уномолекулярная или бимолекулярная.

Ф т о р т.

52. Этотъ элементъ впервые полученъ въ свободномъ состояніи въ 1866 г. *Моассаномъ*. Въ природѣ встрѣчается въ соединеніи съ кальціемъ, въ видѣ плавиковога шпата CaF_2 и въ нѣкоторыхъ болѣе рѣдкихъ минералахъ.

Трудность полученія свободнаго фтора обуславливается его большимъ сродствомъ, вслѣдствіе котораго онъ вступаетъ уже при обыкновенной температурѣ въ соединеніе со всѣми другими элементами, кромѣ кислорода. До сихъ поръ фторъ въ свободномъ состояніи удалось получить исключительно путемъ электролиза чистой безводной фтористоводородной кислоты, въ которой растворенъ фтористый калий для того, чтобы кислота проводила электрическій токъ.

Покажемъ здѣсь подробнѣе, какимъ образомъ *Моассану* удалось получить свободный фторъ. Въ U-образную (рис. 25)

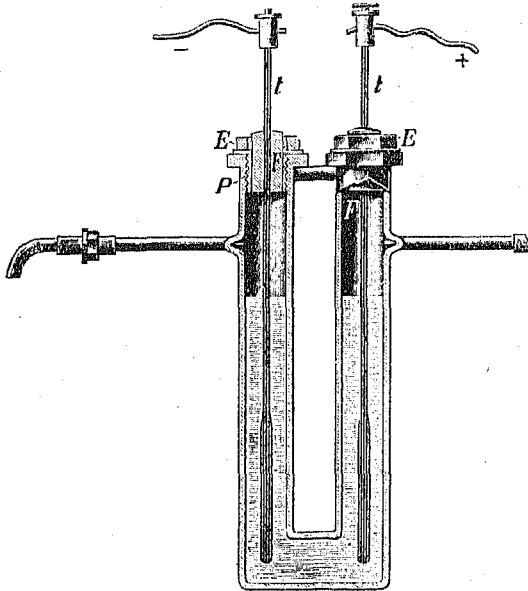


Рис. 25. Полученіе фтора путемъ электролиза (по *Моассану*).

мѣдную трубку съ двумя боковыми трубками, емкостью приблизительно въ 300 к. сант., помѣщается смѣсь приблизительно 200 грм. безводной фтористоводородной кислоты и 60 грм. фтористаго калия. Открытые концы U-образной трубки закрываются пробками *F* изъ плавниковаго шпата, обернутыми тонкой платиновой пластинкою. Electroды *tt* изъ призматической платины проходятъ черезъ пробки и укрѣплены при помощи мѣдныхъ винтовъ *E*, вплотную привинченныхъ къ U-образной трубкѣ, со свинцовой прокладкой *P* между трубкой и винтами. Во время электролиза аппаратъ охлаждается до -23° (при помощи кипящаго хлористаго метила).

Свободный фторъ, выдѣляющійся на положительномъ электродѣ, пропускается черезъ платиновый сосудъ, охлаждаемый смѣсью твердой углекислоты и ацетона, главнымъ образомъ для освобожденія отъ увлекаемаго фтористаго водорода, который въ этой смѣси сгущается. Отъ послѣднихъ слѣдовъ фтористаго водорода фторъ освобождается пропусканіемъ черезъ двѣ платиновые трубки съ фтористымъ натріемъ, удерживающимъ фтористый водородъ. Свободный газообразный фторъ *Моассанъ* собиралъ въ платиновой трубкѣ, оба конца которой закрывались прозрачными пластинками изъ плавниковаго шпата. Позже *Моассанъ* убѣдился, что стекло очень медленно разѣдается вполне чистымъ безводнымъ фторомъ, такъ что въ качествѣ приемниковъ можно пользоваться стеклянными сосудами.

Физическія свойства. Фторъ—газь желтоватозеленаго цвѣта, блѣднѣе цвѣта хлора, обладаетъ очень ѣдкимъ запахомъ. Жидкій фторъ кипитъ при -187° ; онъ свѣтложелтаго цвѣта и можетъ быть сгущаемъ въ стеклянномъ сосудѣ, такъ какъ вполне сухой фторъ, свободный отъ HF, не дѣйствуетъ на стекло даже въ теченіе нѣсколькихъ недѣль. При охлажденіи жидкимъ водородомъ фторъ застываетъ въ бѣлую массу, плавящуюся при -223° . Удѣль-

ный вѣсъ газообразнаго фтора 19 ($O = 16$), жидкаго фтора 1.14 ($H_2O = 1$).

Химическія свойства. Изъ вѣсѣхъ извѣстныхъ элементовъ фторъ обладаетъ наибольшею способностью вступать въ соединеніе. Съ водородомъ онъ соединяется въ темнотѣ при обыкновенной температурѣ со взрывомъ. *Моассанъ* демонстрировалъ это при помощи вышеописаннаго прибора, измѣняя направленіе электрическаго тока, послѣ выдѣленія части фтора: получалась смѣсь водорода и фтора, которая немедленно взрывалась. Даже твердый фторъ при $-252,5^\circ$ немедленно соединяется съ водородомъ, съ образованіемъ пламени. Порошокъ угля моментально загорается въ газообразномъ фторѣ съ образованіемъ CF_4 , тогда какъ хлоръ даже при высокой температурѣ непосредственно съ углеродомъ не соединяется. Фторъ соединяется съ большинствомъ металлоидовъ мгновенно и энергично, но съ кислородомъ онъ не соединяется даже при нагрѣваніи до 500° и въ жидкомъ состояніи при -190° въ смѣси съ жидкимъ кислородомъ. Щелочные металлы (калій и натрій) и щелочноземельные металлы (кальцій, стронцій, барій) загораются въ газообразномъ фторѣ при обыкновенной температурѣ, съ образованіемъ фтористыхъ металловъ; желѣзные опилки раскаляются въ атмосферѣ фтора; мѣдь покрывается слоемъ CuF_2 , защищающимъ ее отъ дальнѣйшаго дѣйствія фтора. Этимъ объясняется возможность получать фторъ въ мѣдныхъ приборахъ. На золото и платину фторъ не дѣйствуетъ, хотя хлоръ на эти металлы дѣйствуетъ, несмотря на то, что въ общемъ онъ обладаетъ болѣе слабымъ химическимъ средствомъ.

Фторъ энергично дѣйствуетъ на водородистыя соединенія; напр., вода разлагается фторомъ уже при обыкновенной температурѣ съ образованіемъ фтористаго водорода и на кислородъ, который при этомъ сильно озонируется (до 14% по объему). Изъ хлористаго калія фторъ вытѣсняетъ ~~хлоръ~~ съ образованіемъ фтористаго калія и т. д.

Молекула газообразнаго фтора выражается формулою F_2 . Плотность его $= 19$, слѣдовательно, молекулярный вѣсъ $= 38$. Такъ какъ въ одной граммъ-молекулѣ вѣсѣхъ фтористыхъ соединеній содержится не менѣе 19 грм. фтора, часто же крайняго этого числа, то атомный вѣсъ фтора $= 19$, молекула его F_2 .

Фтористый водородъ HF.

53. Это соединеніе открыто въ 1771 г. *Шеле* при нагруваніи плавикового шпата съ сѣрной кислотой:



Этотъ способъ и до сихъ поръ наиболѣе употребителенъ для полученія фтористаго водорода. Смѣсь порошкообразнаго плавиковаго шпата и разбавленной сѣрной кислоты перегоняють въ платиновомъ или свинцовомъ приборѣ, такъ какъ стекло немедленно разбѣдается фтористымъ водородомъ; при перегонкѣ получается водный растворъ фтористоводородной кислоты, которую сохраняють въ свинцовыхъ или каучуковыхъ сосудахъ.

Фтористый водородъ можетъ быть полученъ прямымъ синтезомъ изъ элементовъ (52) и, кромѣ того, дѣйствиємъ водорода на фтористыя соединенія; напр., фтористое серебро AgF при нагруваніи въ струѣ водорода образуетъ HF.

Можно также дѣйствовать фторомъ на водородистыя соединенія (52); наконецъ HF получается при разложеніи нѣкоторыхъ соединеній, напр., двойнаго соединенія KF . HF (фтористоводороднаго фтористаго калия), которое при нагруваніи выдѣляетъ HF, оставляя KF . Этимъ способомъ пользуются для полученія безводнаго фтористаго водорода.

Физическія свойства. Безводный фтористый водородъ при обыкновенной температурѣ — безцвѣтная жидкость, кипящая при 19.5° и затвердѣвающая при -102.5° . Удѣльный вѣсъ его 0.9879 при 15° ($\text{H}_2\text{O} = 1$). HF имѣетъ весьма ѣдкій запахъ, вдыханіе его паровъ крайне опасно. Въ водѣ HF легко растворимъ. Въ этомъ растворѣ фтористый водородъ имѣетъ двойной молекулярный вѣсъ H_2F_2 .

Химическія свойства. Водный растворъ фтористаго водорода, такъ называемая плавиковая кислота, имѣетъ вполнѣ характеръ кислоты; съ металлами HF выдѣляетъ водородъ; на благородные металлы не дѣйствуетъ, а также на свинецъ. Фтористыя соединенія большинства металловъ въ водѣ растворимы, нѣкоторыя, напр., CuF_2 и PbF_2 , съ трудомъ; фтористыя соединенія щелочноземельныхъ металловъ (Ca, Sr, Ba) нерастворимы. Характерно, что фтористыя соединенія щелочныхъ металловъ могутъ присоединять одну молекулу HF, напр., $\text{KF} \cdot \text{HF}$.

На практикѣ фтористымъ водородомъ пользуются для вытравки стекла вслѣдствіе его свойства въ безводномъ состояніи или въ водномъ растворѣ разъѣдать стекло (193).

Вытравку стекла можно производить при помощи воднаго раствора или же при помощи газообразнаго фтористаго водорода; въ первомъ случаѣ получается вытравка прозрачная и блестящая, во второмъ матовая. Стекланный предметъ покрываютъ слоемъ воска или сходной съ нимъ смѣси и наносятъ рѣзцомъ тѣ фигуры, которыя желаютъ имѣть на стеклѣ, затѣмъ опускаютъ его на нѣкоторое время въ разбавленную плавиковую кислоту или же помѣщаютъ въ свинцовый приборъ, въ которомъ имѣется смѣсь сѣрной кислоты и фтористаго кальция и нагрѣваютъ ее осторожно на маломъ пламени. HF дѣйствуетъ только на тѣ части стекла, съ которыхъ снять воскъ; послѣ удаленія остальнаго воска при помощи свинцоваго рисунка отчетливо проявляется.

Формула газообразнаго фтористаго водорода = HF, что доказывается такимъ же образомъ, какъ для хлористаго и бромистаго водорода.

Соединенія галлоидовъ между собою.

54. Галлоиды или солероды, т. е. элементы фторъ, хлоръ, бромъ и іодъ (получившіе названіе солеродовъ вслѣдствіе способности съ металлами непосредственно образовывать соли) могутъ соединяться между собой съ образованіемъ непрочныхъ соединеній; о нихъ будетъ упомянуто только вкратцѣ.

Въ общемъ эти соединенія тѣмъ постояннѣе, чѣмъ дальше соединяются галлоиды отстоятъ одинъ отъ другого; такъ, напр., іодъ и фторъ образуютъ соединеніе IF_2 , постоянное даже въ парообразномъ состояніи; извѣстно также соединеніе BrF_2 , тогда какъ хлоръ съ фторомъ не соединяется. Съ бромомъ хлоръ при низкой температурѣ образуетъ изоморфные кристаллы (212. 2), но соединенія не образуетъ.

При пропусканіи газообразнаго хлора въ бромъ, охлажденный ниже 10° , образуется красноватобурое летучее соединеніе состава $ClBr$. Съ іодомъ хлоръ образуетъ два соединенія, JCl и JCl_2 ; оба эти соединенія могутъ быть непосредственно получены изъ элементовъ. Образованіе перваго или втораго изъ этихъ соединеній зависитъ отъ количества введеннаго въ реакцію хлора.

JCl красноватокоричневое масло, медленно застывающее въ кристаллы, съ темп. плавл. 24.7° ; кипитъ при $101^\circ.3$; водой легко разлагается на іодноватую кислоту, іодъ и хлористый водородъ.

JCl_2 — треххлористый іодъ, получается или непосредственнымъ синтезомъ, или изъ іодноватой и хлорной соляной кислотъ, или же дѣйствіемъ PCl_5 на J_2O_5 . Онъ кристаллизуется въ видѣ длинныхъ желтыхъ илъ и легко диссоциируетъ на JCl и Cl_2 ; это разложеніе начинается уже при 25° . Въ небольшомъ количествѣ воды JCl_2 растворяется почти безъ измѣненія, избы-

тогда воды его отчасти разлагаетъ съ образованіемъ HCl и іодноватой кислоты.

Бромъ и іодъ образуютъ только одно соединеніе BrI, въ значительной степени диссоциированное какъ въ жидкомъ, такъ и въ паробразномъ состояніяхъ.

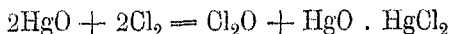
Пятифтористый іодъ, IF_5 , получается дѣйствіемъ іода на фтористое серебро и представляетъ собою безцветную, сильно дымящую жидкость.

Кислородныя соединенія галогеновъ.

За исключеніемъ фтора, галогиды образуютъ различныя кислородныя соединенія, отличающіяся непрочностью и легкой разлагаемостью. Большинство ихъ соединяется съ водой и образуетъ кислоты. Окислы, обладающіе этимъ свойствомъ, называются кислотными ангидридами. Всѣ относящіяся сюда кислоты имѣютъ только одинъ водородный атомъ, способный замѣщаться металломъ; такія кислоты называются одноосновными.

Окись хлора Cl_2O .

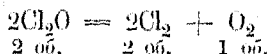
55. Это соединеніе (окись хлора или ангидридъ хлорноватистой кислоты) получается при пропусканіи хлора при низкой температурѣ черезъ сухую окись ртути:



При обыкновенной температурѣ окись хлора — газъ желтовато-бурого цвѣта; при сильномъ охлажденіи сгущается въ темную жидкость, кипящую при $+ 5^\circ$. Это очень опасное вещество, особенно въ жидкомъ состояніи, такъ какъ сильно взрываетъ уже отъ незначительныхъ механическихъ сотрясеній, разлагаясь на элементы. Окись хлора можетъ быть перегнана безъ разложенія только при устраненіи всякой возможности соприкосновенія съ органическими веществами; она дѣйствуетъ на сѣру, фосфоръ и углеродистыя соединенія крайне энергично, часто со взрывомъ.

Составъ окиси хлора установленъ *Балларомъ* слѣдующимъ образомъ: 50 объемовъ ея окъ разлагалъ въ трубкѣ надъ ртутью нагрѣваніемъ; получалась смѣсь хлора и кислорода, занимавшая немного менѣе 75 объемовъ. По удаленіи хлора при помощи вѣдраго кали, оставалось 25 объемовъ кислорода, т. е. смѣсь содержала 50 объемовъ хлора; незначительная разница, полученная въ опытѣ (менѣе 75 объемовъ смѣси) должна быть приписана тому, что незначительное количество хлора соединилось съ ртутью въ трубкѣ

для разложения. Следовательно, 1 об. окиси хлора давалъ 1 об. хлора и $\frac{1}{2}$ об. кислорода, что отвѣчаетъ формулѣ Cl_2O :

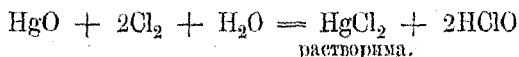


Плотность газообразной окиси хлора = 3.03 (воздухъ = 1) или 43.63 (0 = 16). Следовательно, молекулярный вѣсъ = 87.26, чѣмъ и подтверждается формула Cl_2O ($2\text{Cl}=71$; $\text{O}=16$; $\text{Cl}_2\text{O}=87$).

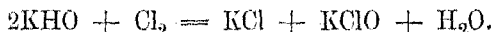
Хлорноватистая кислота HClO .

56. При пропускании въ воду окись хлора растворяется, и въ растворѣ получается хлорноватистая кислота: $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$. Это соединеніе извѣстно только въ водномъ растворѣ; составъ ея опредѣленъ по составу ея солей.

Тотъ же водный растворъ хлорноватистой кислоты получается при внесеніи мелкаго порошка окиси ртути въ хлорную воду; послѣ перегонки получается чистый водный растворъ кислоты. Можно брать сразу такое количество HgO , чтобы образовалась основная нерастворимая въ водѣ соль $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$, такъ что водный растворъ HClO получается безъ содержанія ртутныхъ соединеній.

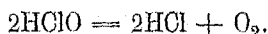


Другой способъ полученія воднаго раствора HClO заключается въ дѣйствіи хлоромъ на какое нибудь основаніе, напр., растворъ бѣднаго кали, при низкой температурѣ, причемъ образуется соль хлорноватистой кислоты:

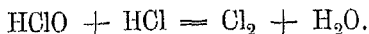


Если къ раствору KClO осторожно прибавить эквивалентное количество азотной кислоты, образуется свободная хлорноватистая кислота, которая перегонкою можетъ быть отдѣлена отъ солей.

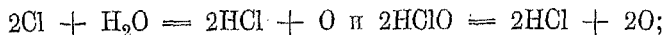
Концентрированный водный растворъ хлорноватистой кислоты золотисто-желтаго цвѣта и непроченъ; только разбавленные растворы ея могутъ перегоняться безъ разложения. HClO — сильный окислитель; окисляя различныя вещества, она разлагается на кислородъ и соляную кислоту:



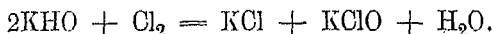
При дѣйствіи соляной кислоты весь хлоръ обѣихъ соединеній надѣло выдѣляется:



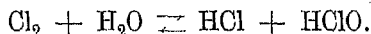
Соли хлорноватистой кислоты дѣйствуютъ такъ же, какъ и свободная кислота, такъ какъ при дѣйствіи даже очень слабыхъ кислотъ (напр., углекислоты воздуха) изъ солей выдѣляется свободная хлорноватистая кислота. Поэтому соли ея находятъ примѣненіе для бѣленія (27); напр., растворъ NaClO (жавелевая вода), и въ особенности бѣлильная известь (258), получаемая дѣйствіемъ хлора на известь при обыкновенной температурѣ. Бѣлильное дѣйствіе хлорноватистой кислоты въ 2 раза больше, чѣмъ дѣйствіе того количества хлора, которое она содержитъ, если бы онъ былъ взятъ въ свободномъ состояніи:



объясняется это до извѣстной степени тѣмъ, что на образованіе одной молекулы HClO идутъ два атома хлора:



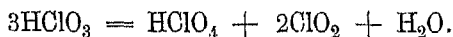
Въ разбавленномъ водномъ растворѣ хлора имѣется слѣдующее равновѣсіе:



Доказывается это тѣмъ, что хлорная вода даетъ съ лакмусомъ кислую реакцію, и что изъ хлорной воды при помощи перегонки можно выдѣлать хлорноватистую и соляную кислоты.

Двуокись хлора ClO_2 .

57. Двуокись хлора, или хлорноватая окись, получается при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на хлорноватокалиевую соль KClO_3 , причемъ выдѣляющаяся въ началѣ свободная хлорноватая кислота разлагается по уравненію:



хлорноватая кисл. хлорная кисл.

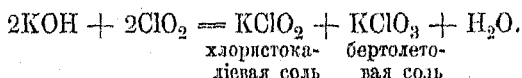
Двуокись хлора—газъ темножелтаго цвѣта; стучается въ жидкость, кипящую при 9.9° и застывающую при -79° въ желтую кристаллическую массу; имѣетъ своеобразный запахъ хлора и жженога сахара.

Двуокись хлора очень взрывчатое вещество; при нагреваніи, при механическомъ сотрясеніи, при соприкосновеніи съ органическими

веществами она взрываетъ съ большой силой; на свѣту медленно разлагается.

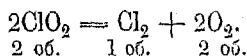
Объ ея окислительныхъ свойствахъ могутъ дать представленіе слѣдующіе опыты: 1) Осторожно смѣшиваютъ мелко истолченный сахаръ съ бертолетовой солью (KClO_3) и прибавляютъ каплю крѣпкой сѣрной кислоты; вся масса загорается, такъ какъ выделяющаяся ClO_2 заливаетъ сахаръ уже при обыкновенной температурѣ. 2) Помѣщаютъ нѣсколько кусочковъ желтаго фосфора и нѣсколько кристалловъ бертолетовой соли подъ водой и прибавляютъ по каплямъ крѣпкую сѣрную кислоту; фосфоръ сгораетъ подъ водой, испуская сильный свѣтъ на счетъ кислорода выделяющейся двуокиси хлора.

Двуокись хлора растворима въ водѣ. Для полученія этого раствора помѣщаютъ маленькую фарфоровую чашку въ большую кристаллизационную чашку съ плоскоотшлифованнымъ краемъ; въ первую помѣщаютъ 12 гр. бертолетовой соли и охлажденную смѣсь 44 куб. с. крѣпкой сѣрной кислоты съ 11 куб. с. воды; во вторую наливаютъ 220 куб. с. воды. Затѣмъ покрываютъ кристаллизационную чашку стеклянной пластинкой. Выделяющаяся двуокись хлора растворяется въ водѣ, окрашивая ее въ желтый цвѣтъ. Если къ такому раствору прибавить основанія, образуется смѣсь солей хлористой (58) и хлорноватой кислотъ по уравненію:



Въ разбавленномъ растворѣ реакція эта протекаетъ очень медленно.

Составъ двуокиси хлора опредѣленъ Гэй-Люссакомъ слѣдующимъ образомъ. Онъ пропускалъ этотъ газъ черезъ капиллярную трубку, съ тремя шариками. Нагрѣвая трубку передъ шариками, онъ разлагалъ газъ въ капиллярной части трубки; разложеніе происходило безъ взрыва. Въ шарикахъ при этомъ получалась смѣсь кислорода и хлора въ томъ же отношеніи, въ какомъ эти два элемента содержались въ ClO_2 . Затѣмъ хлоръ удалялся при помощи ѣдкаго кали, оставшійся кислородъ переводился въ измѣрительную трубку. Такъ какъ объемъ шариковъ былъ предварительно опредѣленъ, имѣлись всѣ данныя для опредѣленія объемныхъ отношеній кислорода и хлора. Въ 100 объемахъ газовой смѣски заключалось 67.1 объемовъ кислорода и 32.9 объемовъ хлора. Это отношеніе близко подходитъ къ 1 : 2, что согласуется съ формулой ClO_2 :



Эта формула отвѣчаетъ и плотности пара, которая при 10.5° равна 34.5, тогда какъ формула ClO_2 требуетъ $\frac{35.5 + 2 \times 16}{2} = 33.7$.

Хлористая кислота HClO_2 .

58. Эта кислота въ чистомъ видѣ неизвѣстна. Ея натріевая соль получается при дѣйствіи перекиси натрия на водный растворъ двуокиси хлора:



Серебряная соль для HClO_2 —желтый кристаллическій порошокъ, точно также и свинцовая соль $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$, разлагающаяся со взрывомъ при 100°. Ангидридъ хлористой кислоты, которому отвѣчала бы формула Cl_2O_3 , неизвѣстна.

Хлорноватая кислота HClO_3 .

59. Исходнымъ матеріаломъ для полученія хлорноватой кислоты служитъ бертолетова соль, или хлорноватобаріевая соль $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$. Если къ раствору послѣдней соли прибавить разбавленной сѣрной кислоты, выдѣляется бѣлый осадокъ сѣрнобаріевой соли и получается разбавленный растворъ хлорноватой кислоты, который отфильтровывается отъ BaSO_4 и стущается въ эксикаторѣ въ вакуумѣ надъ сѣрной кислотой. Такимъ образомъ можно получить 40%-ый растворъ хлорноватой кислоты; если продолжать испареніе далѣе, происходитъ разложеніе кислоты съ выдѣленіемъ кислорода и съ образованіемъ хлорной кислоты. Концентрированный растворъ хлорноватой кислоты очень сильный окислитель; дерево и бумага въ прикосновеніи съ нимъ загорается. Растворъ ея окисляетъ соляную кислоту съ выдѣленіемъ хлора, окисляетъ сѣроводородъ, сѣрнистый газъ и т. д.; эти реакціи идутъ даже со слабыми растворами хлорноватой кислоты. Если къ разбавленному раствору хлорноватой кислоты прибавить растворъ индиго, послѣдній не обезцвѣчивается, но обезцвѣчиваніе тотчасъ же наступаетъ при прибавленіи воднаго раствора сѣрнистаго газа, которымъ хлорноватая кислота восстанавливается до одного изъ низшихъ окисловъ. Эта реакція характерна для хлорноватой кислоты.

Всѣ соли хлорноватой кислоты растворимы въ водѣ; труднѣе другихъ растворима бертолетова соль.

Составъ хлорноватой кислоты установленъ *Стасолемъ* посредствомъ анализа хлорноватосеребряной соли. Точно отвѣщенное ко-

личество ея было восстановлено раствором сѣрнистой кислоты до хлористаго серебра, послѣднее было отфильтровано и взвѣшено; составъ же хлористаго серебра былъ установленъ предыдущими исследованиями *Stass*. Въ хлорноватосеребряной соли *Stass* нашелъ:

56.3948 ⁰ / ₀ серебра
18.5227 ⁰ / ₀ хлора.
25.0795 ⁰ / ₀ кислорода.
Всего: 100.0000 ⁰ / ₀ .

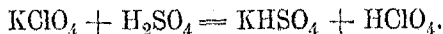
Атомный вѣсъ серебра 107.93, хлора 35.45, кислорода 16.0. Отсюда получается слѣдующее отношеніе атомовъ въ этой соли:

$$\text{Ag} = \frac{56.3948}{107.93} = 0.52; \quad \text{Cl} = \frac{18.5227}{35.45} = 0.52; \quad \text{O} = \frac{25.0795}{16} = 1.58,$$

т. е. отношеніе, близко отвѣчающее 1 : 1 : 3, откуда для хлорноватосеребряной соли выводится эмпирическая формула AgClO_3 , а для самой кислоты формула HClO_3 .

Хлорная кислота HClO_4 .

60. Это соединеніе получается перегонкою хлорнокалиевой соли KClO_4 въ безвоздушномъ пространствѣ съ избыткомъ 96—97.5⁰/₀-ной сѣрной кислоты:



Чистая хлорная кислота кипитъ при 39° при 56 мм. давленія. Удѣльный вѣсъ ея $D_4^{22} = 1.764$. Она представляетъ собою безцвѣтную жидкость, не застывающую въ смѣси угольной кислоты и спирта (около—80°); медленно разлагается, окрашиваясь при этомъ въ темный цвѣтъ. Съ 1 частицей воды хлорная кислота образуетъ кристаллическій гидратъ $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, плавящійся при 50°; съ большимъ количествомъ воды получается густая, маслянистая жидкость, напоминающая крѣпкую сѣрную кислоту, содержащая 71.6⁰/₀ HClO_4 , и перегоняющаяся при 203° безъ разложенія; удѣльный вѣсъ ея 1.82. Разбавленный растворъ хлорной кислоты не измѣняется при храненіи.

Крѣпкій растворъ хлорной кислоты является очень сильнымъ окислителемъ; капли его, падавъ на дерево или бумагу, зажигаютъ ихъ со взрывомъ; на кожѣ онъ производитъ болѣзненные раны. Въ слабыхъ растворахъ хлорная кислота отдаетъ кислородъ труднѣе,

чѣмъ хлорноватая кислота. Ее, напр., можно слабо нагревать съ соляной кислотой безъ выдѣленія хлора; сѣрнистымъ газомъ она не восстанавливается. Эта реакція, а также то, что хлорная кислота съ сѣрной кислотой не выдѣляетъ ClO_2 , отличаетъ ее отъ хлорноватой кислоты.

Соли хлорной кислоты все растворимы въ водѣ; соль калия, и особенно рубидія, въ холодной водѣ трудно растворимы.

Составъ хлорной кислоты опредѣляется такъ же, какъ и составъ хлорноватой кислоты, посредствомъ анализа ея калиевой соли.

Отвѣщенное количество ея нагреваютъ до полного выдѣленія кислорода; потеря въ всеъ даетъ количество кислорода. Анализъ остающагося хлористаго калия KCl даетъ содержаніе калия и хлора. Изъ полученныхъ данныхъ выводится эмпирическая формула KClO_4 для соли, и HClO_4 для кислоты.

Хлорный ангидридъ Cl_2O_7 , отвѣчающій хлорной кислотѣ,



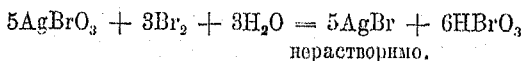
получается при дѣйствіи фосфорнаго ангидрида на хлорную кислоту ниже -10° . После отгонки на водяной банѣ хлорный ангидридъ получается въ видѣ безцвѣтной жидкости, кипящей при 82° . Онъ прочтѣ другихъ кислородныхъ соединеній хлора, на холоду не дѣйствуетъ на бумагу, сѣру и фосфоръ.

Кислородныя соединенія брома.

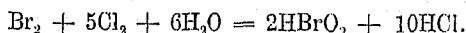
61. Соединеній брома съ кислородомъ неизвѣстно; извѣстны только двѣ кислородныя кислоты его, бромноватистая и бромноватая.

Бромноватистая кислота, HBrO , получается тѣмъ же способомъ, какъ HClO , взбалтываніемъ бромной воды съ окисью ртути; разбавленный растворъ перегоняется въ безвоздушномъ пространствѣ и имѣетъ свойства, аналогичныя свойствамъ хлорноватистой кислоты.

Бромноватая кислота, HBrO_3 , получается дѣйствіемъ сѣрной кислоты на бромноватоброміевую соль или же дѣйствіемъ бромной воды на бромноватосеребряную соль:



Она образуется также при пропусканіи хлора въ бромную воду:

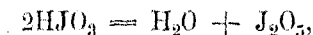


По своимъ свойствамъ она отвѣчаетъ хлорноватой кислотѣ; многіе восстановители, какъ, напр., сѣроводородъ, сѣрнистый газъ и т. д., отнимаютъ отъ нея кислородъ. Большая часть солей въ водѣ трудно растворима; при нагреваніи онѣ нацѣло выдѣляютъ кислородъ.

Кислородныя соединенія іода.

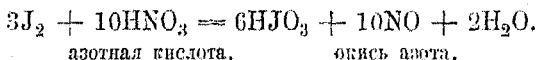
62. Если къ разбавленному раствору фъдкаго кали или фъдкаго натра прибавить на холоду іодъ, получается безцвѣтная жидкость, которая тотчасъ послѣ приготовленія имѣетъ другія свойства, чѣмъ черезъ нѣкоторое время. Свѣжеприготовленный раствор обезцвѣчиваетъ растворъ индиго; самыя слабыя кислоты выдѣляютъ изъ него свободный іодъ; вносльдствіи оба эти свойства исчезаютъ. Приходится поэтому допустить, что въ началѣ образуется соль іодноватистой кислоты KOJ , которая затѣмъ медленно переходитъ въ KJ и KJO_3 . При кипяченіи это превращеніе происходитъ очень быстро.

Іодноватый ангидридъ, ангидридъ іодноватой кислоты, J_2O_5 , получается при нагреваніи этой кислоты до 170° :

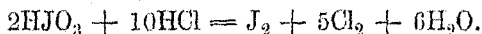


и при раствореніи въ водѣ вновь образуетъ іодноватую кислоту. Онъ представляетъ собою бѣлое, кристаллическое вещество, при 300° разлагающееся на элементы.

Іодноватая кислота, HJO_3 , получается лучше всего окисленіемъ іода азотной кислотой:



Іодноватая кислота—кристаллическое вещество, растворимое въ водѣ; сильный окислитель; при дѣйствіи соляной кислоты выдѣляетъ хлоръ:

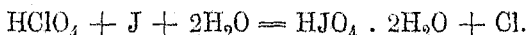


При дѣйствіи HJ разлагается моментально съ выдѣленіемъ всего іода изъ обоихъ соединеній:



Большая часть солей іодноватой кислоты въ водѣ трудно растворима; довольно легко растворяются соли щелочныхъ металловъ.

Іодная кислота, $HJO_4 + 2H_2O$, можетъ быть получена при дѣйствіи іода на хлорную кислоту:



Она образуетъ безцвѣтную кристаллическую массу, которая при 140° надѣло разлагается на J_2O_5 , кислородъ и воду (145).

Номенклатура.

63. Номенклатура кислородныхъ кислотъ различныхъ элементовъ основана на тѣхъ же принципахъ, какъ и номенклатура кислородныхъ кислотъ галлоидовъ.

Названіе высшихъ кислородныхъ кислотъ составляется изъ названій элементовъ съ прибавленіемъ слова „кислота“, напр., для фосфора—фосфорная кислота, для сѣры—сѣрная кислота, для хлора—хлорная кислота и т. д. Въ кислотахъ съ меньшимъ содержаніемъ кислорода окончаніе приэлементъ „ая“ замѣняется окончаніями „оватая“, „истая“ „оватистая“. Если имѣются двѣ кислоты, употребляютъ окончанія „ая“ и „истая“, напр.; кислоты мышьяковая и мышьяковистая. При трехъ различныхъ кислотахъ употребляютъ окончанія „ая“ для высшей формы, „истая“ и „оватистая“ для низшихъ, при четырехъ кислотахъ—все четыре указанныхъ окончанія,—напр., кислоты хлорная, хлорноватая, хлористая, хлорноватистая. Названія нѣкоторыхъ непрочныхъ высшихъ кислотъ образуются изъ названія высшей болѣе или менѣе прочной кислоты съ приставкой „над“, напр., сѣрная кислота и надсѣрная кислота. Названія кислотныхъ ангидридовъ образуются аналогично названіямъ кислотъ. Напр., сѣрной кислотѣ отвѣчаетъ сѣрный ангидридъ ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$), сѣристой кислотѣ — сѣристый ангидридъ ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$) и т. д. ¹⁾

Названія солей кислородныхъ кислотъ составляются изъ названій кислотъ съ прибавленіемъ названія металла, напр., хлорнокалевая соль (но хлористый калий—соль хлористоводородной кислоты). Нерѣдко употребляются и устарѣлыя названія, съ прибавкой къ названію кислоты слова „кислый“—напр., хлорнокислый калий вмѣсто хлорнокалевалъ соль, сѣрнокислый натрій вмѣсто сѣрнатріевая соль.

Что касается основныхъ окисловъ, то болѣе прочный и болѣе извѣстный, или же единственный—называется „окисью“, напр., окись желѣза, окись кальція, окись алюминія. Окислы съ меньшимъ

¹⁾ Аналогично составлена и латинская номенклатура. Наиболѣе извѣстныя кислоты обозначаются окончаніемъ „icum“, напр., *acidum phosphoricum* (фосфорная кислота), *acidum sulfuricum* (сѣрная кислота) *acidum arsenicum* (мышьяковая кислота). Названія кислотъ съ окончаніемъ „истая“ оканчиваются на „osum“; напр., *acidum sulfurosum* (сѣристая кислота), *acidum arsenicosum* (мышьяковистая кислота) и т. д.

содержаніемъ кислорода носятъ названіе „закись“, напр., окись желѣза Fe_2O_3 , закись желѣза FeO ; кислородныя соединенія, съ большимъ содержаніемъ кислорода, тѣмъ окись, но неизмѣющія еще ясно выраженнаго характера кислотныхъ ангидридовъ, называются перекисями (составъ ихъ обыкновенно MeO_2), напр., перекись марганца MnO_2 , перекись барія BaO_2 .

Нерѣдко для большей ясности указывается непосредственно число атомовъ кислорода въ данномъ соединеніи, напр., двуокись хлора Cl_2O_2 и т. д.

Обзоръ группы галлоидовъ.

64. Какъ видно изъ описанія галлоидовъ и ихъ соединеній, между свойствами отдѣльныхъ галлоидовъ существуетъ большое сходство. При болѣе близкомъ разсмотрѣніи оказывается, что съ повышеніемъ атомнаго вѣса происходитъ послѣдовательное измѣненіе физическихъ и химическихъ свойствъ. Разсмотримъ, напр., физическія свойства:

	F.	Cl.	Br.	I.
Атомный вѣсъ . . .	19	35.45	79.96	126.85
Температ. плавленія	— 223°	— 102.00	— 7.00	+113.00
Температ. кипѣнія.	— 187°	— 33.00	+63.00	+200.00
Удѣльный вѣсъ (въ жидкомъ или твердомъ состояніи) . .	1.14 (жидкаго)	1.93	3.18	4.97
Цвѣтъ	слабожелто-зеленый	желто-зеленый	бурый	черно-фіолетовый

Изъ этой таблицы видно, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса увеличиваются и численныя величины физическихъ постоянныхъ. Характерныя металлоидныя свойства F, Cl и Br встрѣчаются и у іода, несмотря на то, что іодъ обладаетъ и нѣкоторыми свойствами металловъ.

Сродство къ водороду съ увеличеніемъ атомнаго вѣса падаетъ; фторъ съ водородомъ соединяется при обыкновенной температурѣ даже въ темнотѣ со взрывомъ; іодъ соединяется съ водородомъ только при повышенной температурѣ, причемъ образующееся соединеніе легко обратно разлагается теплотой. Наоборотъ, кислородныя соединенія тѣмъ постояннѣе, чѣмъ выше атомный вѣсъ гало-

ида. Галогидъ съ меньшимъ атомнымъ вѣсомъ вытѣсняетъ галогидъ съ большимъ атомнымъ вѣсомъ изъ водородистыхъ соединеній, напр.:



Въ кислородныхъ же соединеніяхъ наоборотъ галогидъ съ большимъ атомнымъ вѣсомъ вытѣсняетъ галогидъ съ меньшимъ атомнымъ вѣсомъ:



Электролитическая диссоціація.

65. Въ **30** было указано, что свойства газообразнаго хлористаго водорода и его воднаго раствора различны. Было также указано, что и многія другія вещества при раствореніи въ водѣ претергиваютъ аналогичное измѣненіе. Разсмотримъ подробнѣе характеръ этого измѣненія.

Если для воднаго раствора кислоты, основанія или соли известной концентрации опредѣлить пониженіе температуры замерзанія или повышеніе температуры кипѣнія, получаемыя данныя не вполне отвѣчаютъ теоретическимъ. Въ обоихъ случаяхъ получаются числа выше вычисленныхъ (**43**). 1⁰/₀-ный растворъ поваренной соли долженъ былъ бы дать пониженіе температуры замерзанія $= \frac{19}{58.5} = 0.325^0$, такъ какъ молекулярное пониженіе темп. замерзанія для воды 19 (**43**), т. е. $\Delta M = 19$ (молекулярный вѣсъ NaCl = 58.5). На дѣлѣ же оно получается въ 1.9 разъ больше и равно 0.617°. Такъ какъ осмотическое давленіе пропорціонально пониженію точки замерзанія (**42**), то слѣдовательно, и осмотическое давленіе больше, чѣмъ требуется по теоріи.

Аналогичное явленіе известно и для газовъ. Нерѣдко давленіе въ опредѣленномъ объемѣ, производимое опредѣленнымъ вѣсовымъ количествомъ газа, при данной температурѣ оказывается больше вычисленнаго. Это объясняется распаденіемъ газовыхъ молекулъ; число свободно двигающихся частицъ въ такомъ случаѣ дѣлается больше, а вслѣдствіе этого увеличивается и производимое ими давленіе. Это явленіе известно подъ именемъ диссоціаціи (**49**).

Можно предположить, что и при нормально большомъ осмотическомъ давленіи мы имѣемъ аналогичное явленіе, т. е. распаденіе

молекулы на несколько свободно двигающихся частей. Затруднение, однако, заключается в томъ, какимъ образомъ представить себѣ подобное распадение. При раствореніи солей въ водѣ можно было бы предположить гидролитическое разложение т. е. разложение на свободное основаніе и на кислоту, 239, которое въ такомъ случаѣ для разбавленныхъ растворовъ солей сильныхъ кислотъ и оснований должно быть полнымъ, такъ какъ осмотическое давленіе такихъ растворовъ при концентраціи приблизительно $\frac{1}{10}$ -нормальной (93), почти въ два раза больше вычисленнаго. Противъ подобнаго предположенія имѣются, однако, всѣкія возраженія: съ одной стороны до сихъ поръ не удалось еще при помощи диффузии разложить такой растворъ на предполагаемыя свободное основаніе и свободную кислоту; съ другой стороны—и это еще важнѣе—оказывается, что уже сами по себѣ кислоты и основанія въ водномъ растворѣ обладаютъ ненормально большимъ осмотическимъ давленіемъ; въ данномъ случаѣ допущеніе гидролитическаго разложенія, слѣдовательно, немаломо.

Вопросъ о характерѣ этого разложенія рѣшается на основаніи соотношенія наблюдаемаго между ненормальнымъ осмотическимъ давленіемъ и электролитической проводимостью тока. Аррениусъ замѣтилъ, что увеличенное осмотическое давленіе даютъ только тѣ вещества, которыя въ водномъ растворѣ проводятъ токъ, т. е. кислоты, основанія и соли. Если же эти вещества растворены не въ водѣ, а въ другой жидкости, то растворъ ихъ электричества не проводитъ, но зато и осмотическое давленіе становится нормальнымъ. Отсюда вытекаетъ то соотношеніе, которое существуетъ между этими на первый взглядъ разнородными явленіями.

Для пониманія этого соотношенія нужно знать, какъ обьяняется электропроводность растворовъ. Разсмотримъ, напр., соляную кислоту. Сухой газообразный хлористый водородъ электрическаго тока не проводитъ, точно также и чистая вода. Если же газообразный хлористый водородъ растворить въ водѣ, получается жидкость, очень хорошо проводящая токъ. Очевидно, между водой и хлористымъ водородомъ произошло взаимодействие. Выше (29) мы пришли къ тому же заключенію, когда оказалось, что растворъ хлористаго водорода не слѣдуетъ закону Генри. При прохожденіи тока хлористый водородъ разлагается на водородъ и хлоръ, вода же остается безъ измѣненія; поэтому можно допустить, что измѣненіе претерпѣваютъ именно молекулы хлористаго водорода.

Явления электропроводности вполне объясняются при предположении, что изменение, претерпываемое соляной кислотой, заключается въ разложеніи ея молекулъ на заряженные электричествомъ атомы (іоны). Это разложение можетъ происходить полностью или только отчасти, въ зависимости отъ концентраціи раствора. При прохожденіи тока черезъ растворъ соляной кислоты отрицательно заряженные іоны хлора (аніоны) направляются къ положительному электроду (аноду), въ соприкосновеніи съ нимъ становятся электрически нейтральными и выдѣляются изъ жидкости въ видѣ свободнаго хлора. Вместе съ тѣмъ положительно заряженные іоны водорода (катіоны) идутъ къ отрицательному электроду (катоде). Въ этомъ заключается проводимость растворомъ тока; неразложенныя молекулы въ ней участія не принимаютъ. Это разложение молекулъ на іоны извѣстно подъ названіемъ электролитической диссоціаціи или іонизаціи.

Что въ растворѣ электролита (т. е. растворѣ, обладающемъ способностью проводить токъ) дѣйствительно существуютъ свободныя іоны, доказано *Остаальдомъ* посредствомъ слѣдующаго опыта.

Трубка *abcd* (рис. 26) наполнена слабой сѣрной кислотой; часть *bc* длиною около 40 сант. Въ части *a* помѣщается небольшая

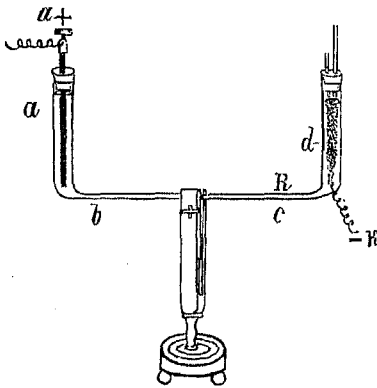


Рис. 26. Приборъ *Остаальда* для доказательства присутствія свободныхъ іоновъ.

палочка амальгамированнаго цинка, въ *d* въ трубку впаяна платиновая проволока. Если цинкъ соединить съ положительнымъ полюсомъ батареи изъ 5 аккумуляторовъ и привести платиновую проволоку въ прикосновеніе съ отрицательнымъ полюсомъ этой батареи, въ *d* немедленно начинается выдѣляться водородъ.

При прохожденіи электрическаго тока черезъ жидкость, въ *a* образуется сѣрноцинковая соль по уравненію: $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$. Если бы этотъ самый водородъ выдѣлялся, пройдя по трубкѣ *bc*, въ *d*, онъ долженъ былъ бы сдѣлать путь въ 40 сант. въ ничтожно малый промежутокъ времени; но непосредственные опыты, которые не могутъ здѣсь быть описаны, и вычисления показываютъ, что для этого потребо-

...

вылось бы много часовъ. Поэтому водородъ, выделяющійся въ d въ самый моментъ замыканія тока, не можетъ образоваться въ части a по указанной выше реакціи; проще всего этотъ фактъ можно объяснить, предполагая, что въ части d имѣются уже готовые іоны водорода, разряжаемые здѣсь дѣйствіемъ тока и выделяющіеся въ жидкости въ видѣ свободного водорода.

Для того, чтобы при помощи электролитической диссоціаціи объяснить ненормальное высокое осмотическое давленіе, слѣдуетъ допустить, что іоны представляютъ собою свободно двигающіяся частички, подобно тѣмъ, какими мы себѣ представляемъ молекулы; тогда количество свободно двигающихся частицъ увеличивается. Если наше предположеніе вѣрно, то при вычисленіи распада на іоны, какъ по электропроводности, такъ и по осмотическому давленію, мы должны получать одни и тѣ же результаты, что на самомъ дѣлѣ и имѣеть мѣсто.

Положимъ, что при распаденіи на іоны каждая молекула даетъ n іоновъ, и что часть a всѣхъ присутствующихъ молекулъ диссоциирована; въ такомъ случаѣ x молекулъ дадутъ $x \cdot a \cdot n$ іоновъ, и число свободно двигающихся частичекъ будетъ:

$$(x - a \cdot x) + x \cdot n \cdot a = x [1 + a(n - 1)].$$

Отсюда осмотическое давленіе должно быть въ $[1 + a(n - 1)]$ разъ больше, чѣмъ при неразложенныхъ молекулахъ. Если осмотическое давленіе равно p_0 при неразложенныхъ молекулахъ, а при распаденіи на іоны равно p , то

$$p = p_0 [1 + a(n - 1)],$$

откуда:

$$a = \frac{p - p_0}{(n - 1) p_0} \quad (1).$$

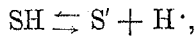
Изъ электропроводности растворовъ величина a выводится слѣдующимъ образомъ: при разбавленіи растворовъ увеличивается молекулярная электропроводность, т. е. электропроводность раствора, умноженная на число, показывающее, въ сколькихъ литрахъ растворена граммъ-молекула вещества. При увеличеніи разбавленія молекулярная электропроводность увеличивается и приближается къ извѣстному предѣлу; и такъ какъ электропроводность обуславливается числомъ распавшихся молекулъ, можно допустить, что при достиженіи этого предѣла всѣ молекулы распались на іоны. Если молекулярную электропроводность при безконечномъ разбавленіи обозначить λ_∞ , а черезъ λ_v ту же величину при разбавленіи v (1 грм.-молекула въ v литрахъ), то:

$$a = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (2).$$

Приводимъ нѣкоторые данныя для α , вычисленные изъ пониженія точки замерзанія (α_v) и изъ электропроводности (α_e) растворовъ нѣкоторыхъ солей, для того чтобы показать согласіе результатовъ, полученныхъ по обоимъ этимъ способамъ. Данныя приведены для растворовъ, содержащихъ въ 1 литрѣ 1 грм.-молекулу вещества.

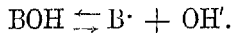
	KCl.	NH ₄ Cl.	KJ.	NaNO ₃ .
α_v	0.82	0.83	0.90	0.82
α_e	0.86	0.84	0.92	0.82

66. При электролитической диссоціаціи мы имѣемъ дѣло съ состояніемъ равновѣсія между нераспавшимися молекулами и ихъ іонами. Для одноосновной кислоты это равновѣсіе можно выразить уравненіемъ:



гдѣ S' кислотный остатокъ (аніонъ), а H[·] водородный іонъ (катіонъ).

Для основанія получаемъ:



Для выраженія состоянія равновѣсія можно примѣнить уравненіе, которое разобрано выше (49). Если въ единицѣ объема имѣется a граммъ-молекулъ SH, изъ которыхъ x граммъ-молекулы распались на іоны, равновѣсіе выразится уравненіемъ:

$$a - x = Kx^2.$$

Изъ этого уравненія слѣдуетъ, что диссоціація должна уменьшиться (какъ мы видѣли, напр., при газообразномъ іодистомъ водородѣ) при введеніи въ растворъ другого вещества съ однимъ іономъ, одинаковымъ съ тѣми, кторые уже были въ растворѣ. Для соли это достигается прибавленіемъ другой соли съ тѣмъ же основаніемъ или съ той же кислотой. Тогда уравненіе видоизмѣнится такимъ образомъ:

$$a - x = K \cdot x (x + p),$$

гдѣ p обозначаетъ концентрацію прибавленнаго іона. K можетъ оставаться безъ измѣненія при соответственномъ уменьшеніи x .

Далѣе изъ уравненія слѣдуетъ, что степень диссоціаціи зависитъ отъ концентрации. Если она увеличивается въ n разъ, получаемъ:

$$n(a - x) = Kn^2x^2 \text{ или } (a - x) = Knx^2.$$

Если $n > 1$, x уменьшается, т. е. съ увеличеніемъ концентрации іонизація уменьшается. Если $n < 1$, x увеличивается, т. е. при разбавленіи раствора іонизація увеличивается. Если n становится безконечно, малымъ, то:

$$a = x,$$

т. е., другими словами, при безконечномъ разбавленіи іонизація дѣлается полной.

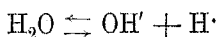
Мы можемъ дать теперь другое опредѣленіе для кислотъ и оснований (чѣмъ въ 30). Кислотами называются такія вещества, которыя въ водномъ растворѣ образуютъ іоны Н, а основаниями называются вещества, образующія іоны ОН.

Всѣ свойства кислотъ, оснований и солей находятся въ зависимости отъ ихъ разложенія на іоны, между прочимъ и то свойство, которое извѣстно подъ весьма неопредѣленнымъ названіемъ силы кислоты или основания. Еще въ восемнадцатомъ столѣтіи было замѣчено, что кислоты могутъ вытѣснять одна другую изъ ихъ солей. Если облить, напр., соду соляной кислотой, выдѣляется угольная кислота и образуется поваренная соль. То же самое относится и къ основаниямъ; хлорное желѣзо при прибавленіи ѣдкаго кали образуетъ гидратъ окиси желѣза и хлористый калий. Кислота или основаніе, вытѣсняющія другую кислоту или другое основаніе изъ соли, называется болѣе сильной кислотой или болѣе сильнымъ основаніемъ.

Опытъ показываетъ, что тѣ кислоты и основания являются болѣе сильными, которыя при равномъ разбавленіи болѣе іонизированы. Такъ, напр., соляная кислота сильнѣе плавиковой кислоты. Въ растворѣ 1 граммъ-молекулы въ литрѣ первала почти нацѣло (80%) разложена на іоны, вторая всего на 3%.

Выше (30) было уже указано, что кислоты окрашиваютъ синюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ, а основания красную лакмусовую бумажку въ синий цвѣтъ. Понятно, что объясненіе этого явленія слѣдуетъ искать въ томъ свойствѣ, которое является общимъ для растворовъ всѣхъ кислотъ и оснований, а именно въ іонахъ водорода для кислотъ, іонахъ гидроксила для оснований. Поэтому можно сказать, что іоны Н обуславливаютъ кислую реакцію, а іоны ОН—щелочную.

Реакціи между кислотами, основаніями и солями въ водныхъ растворахъ почти всегда сводятся къ реакціямъ между ихъ іонами. Ниже мы будемъ имѣть случай убѣдиться въ этомъ на многихъ примѣрахъ; здѣсь же укажемъ только на слѣдующее: при смѣшеніи разбавленныхъ растворовъ основанія и кислоты образуется растворъ соли (30). Для того, чтобы понять происходящую при этомъ реакцію, нужно знать, что въ разбавленныхъ растворахъ большинство солей почти нацѣло разложено на іоны. Сама же вода очень незначительно іонирована, т. е. въ равновѣсіи:

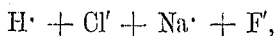


очень мало іоновъ OH' и $\text{H}\cdot$.

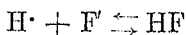
Эта величина опредѣлена различными путями, съ чѣмъ подробнѣе можно познакомиться въ учебникахъ электрохиміи. Всѣ полученные данныя довольно близко совпадаютъ и опредѣляютъ концентрацію іоновъ водорода и гидроксила 0.75×10^{-7} ; т. е. 1 грм. іоновъ H и 17 грм. іоновъ OH содержится въ 13 милліонахъ литровъ воды.

Если смѣшать разбавленные растворы кислоты и основанія, въ растворѣ получаются іоны: $\text{M}\cdot^1) + \text{OH}'$ и $\text{A}' + \text{H}\cdot$). Изъ этихъ четырехъ іоновъ $\text{M}\cdot$ и A' могутъ совмѣстно находиться въ растворѣ, но іоны $\text{H}\cdot$ и OH' , согласно равновѣсію іонизаціи воды, почти нацѣло соединяются съ образованіемъ воды.

Теперь не трудно понять, почему сильная (т. е. почти нацѣло іонированная) кислота вытѣсняетъ слабую (т. е. мало іонированную) изъ ея соли. Если, напр., подѣйствовать соляной кислотой на растворъ фтористаго натрія, въ обонхъ случаяхъ взявъ растворъ 1 граммъ-молекулы въ литрѣ, получаемъ:



но такъ какъ равновѣсіе

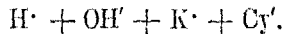


допускаетъ только 3% іоновъ $\text{H}\cdot$ и F' , въ растворъ же вводится гораздо больше этихъ іоновъ въ видѣ болѣе диссоціированныхъ растворовъ соляной кислоты и фтористаго натрія, то іоны $\text{H}\cdot$ и F' соединяются между собою съ образованіемъ недиссоціированной HF , іоны же Cl' и $\text{Na}\cdot$ остаются въ растворѣ, т. е. образуется

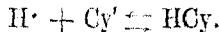
¹⁾ M . — металл, A' — іонъ кислоты.

поваренная соль и фтористоводородная кислота. Этот примеръ показываетъ также, что господствовавшее въ прежнее время воззрѣніе, что сильная кислота вытѣсняетъ болѣе слабую изъ ея солей, не вѣрно.

Электролитическая диссоціація объясняетъ и слѣдующее явленіе. Было уже указано, что чистая вода іонирована въ очень незначительной степени. Предположимъ, что въ водѣ растворена соль сильнаго основанія, но очень слабой кислоты, напр., цианистый калий (КСN). Эта соль сильно іонирована, причемъ мы имѣемъ въ растворѣ іоны этой соли и іоны воды:



Но такъ какъ сильная кислота HСy (или HСN) является очень слабой кислотой, то въ растворѣ будетъ содержаться больше іоновъ Cy', чѣмъ можетъ существовать согласно уравненію равновѣсія:



Поэтому іоны H· воды отчасти соединятся съ іонами Cy'. Тогда въ растворѣ получится избытокъ іоновъ OH', такъ какъ КОН сильное основаніе.

Въ результатѣ растворъ будетъ содержать избытокъ свободной, неіонированной сильной кислоты и свободное (іонированное) ѣдкое кали $K \cdot + OH'$, а такъ какъ на лакмусъ дѣйствуетъ іонированная въ растворѣ часть вещества, то данный растворъ будетъ окрашивать красный лакмусъ въ синий цвѣтъ, что на самомъ дѣлѣ и наблюдается. Такимъ образомъ вода разлагаетъ соли, подобныя цианистому калию, на свободное основаніе $K \cdot + OH'$ и неіонированную свободную сильную кислоту HСy. Это явленіе извѣстно подъ названіемъ гидролиза солей.

Когда въ 1887 г. *Аррениусъ* выступилъ со своимъ ученіемъ объ электролитической диссоціаціи, оно встрѣтило въ началѣ сильныя возраженія. И дѣйствительно, оно производило полный переворотъ во многихъ господствовавшихъ и укрѣпившихся въ то время взглядахъ. Соединенія, подобныя HCl, NaNO₃, считавшіяся всегда наиболѣе прочными, то теоріи *Аррениуса* распадаются уже при простомъ раствореніи въ водѣ; казалось несообразнымъ допускать существованіе, напр., въ водномъ растворѣ KJ свободного калия и свободного іода, въ виду того, что калий съ водою тотчасъ же выдѣляетъ водородъ, съ образованіемъ КОН, и что растворъ іодистаго

калія безцвѣтенъ, между тѣмъ какъ растворы іода окрашены въ темнобурый цвѣтъ.

Что касается перваго возраженія, то слѣдуетъ замѣтить, что растворы такихъ сильно іонированныхъ соединеній обладаютъ наибольшей реакціонной способностью, что указываетъ скорѣе на ослабленіе взаимной связи атомовъ въ частицѣ, а не на особенно прочную ихъ связь. Что же касается примѣра съ іодистымъ калиемъ и другими подобными растворами, то не слѣдуетъ смѣшивать атомы съ іонами. Растворъ іодистаго калия не содержитъ ни свободнаго калия, ни свободнаго іода, но іоны калия и іоны іода. Атомы обладаютъ совершенно инымъ запасомъ энергіи, чѣмъ іоны, заряженные большими количествами электричества. Свойства веществъ обуславливаются запасомъ энергіи, и такъ какъ въ іонахъ оны совершенно иной, чѣмъ въ атомахъ, то и свойства тѣхъ и другихъ, естественно, различны.

С ф р а.

67. Сфра была извѣстна еще въ древности. Въ природѣ она встрѣчается въ самородномъ состояніи, главнымъ образомъ въ содѣствѣ съ дѣйствующими или потухшими вулканами.

Наиболѣе богатые мѣсторожденія сфры въ Сициліи; кромѣ того встрѣчаются большія залежи въ Испаніи, Исландіи, Японіи, Соединенныхъ Штатахъ, Мексицѣ и на Кавказѣ въ Дагестанской области. Отъ сопровождающей горной породы сфра отдѣляется выплавкой.

Выплавку сфры производятъ въ Сициліи въ теченіи многихъ столѣтій самымъ первобытнымъ способомъ, пользуясь самой сфрой въ качествѣ топлива, причѣмъ около половины ея пропадаетъ. Плавильная печь устраивается на откосѣ холма; руда складывается такимъ образомъ, чтобы оставались свободные воздушные каналы. Вся куча покрывается затѣмъ слоемъ молотой руды, которая въ свою очередь покрывается обожженой рудой для затрудненія доступа воздуха. Такая куча или костеръ (сакагоп) зажигается снизу. Часть сфры сгораетъ и теплота горѣнія служитъ для выплавки остальной сфры.

Получаемая такимъ образомъ сырая сфра (комовая сфра) конечно не чиста и содержитъ помимо другихъ примѣсей до 3% нечиста. Она очищается перегонкой (рис. 27).

Сырая сфра сплавляется въ *B* и стекаетъ въ чугунный цилиндръ *A*, нагрѣваемый выше температуры кипѣнія сфры. Пары поступаютъ въ большую камеру, съ предохранительными клапанами для выпуска воздуха. Если перегонка ведется медленно, такъ что температура камеры не поднимается выше температуры плавленія сфры, она осаждается въ видѣ мелкаго порошка, такъ называемаго сфрнаго цвѣта (подобно тому какъ водяной

партъ при быстромъ охлажденіи ниже 0° даетъ снѣгъ). При быстрой перегонкѣ, напротивъ того, на днѣ камеры собирается слой жидкой сѣры, кото-

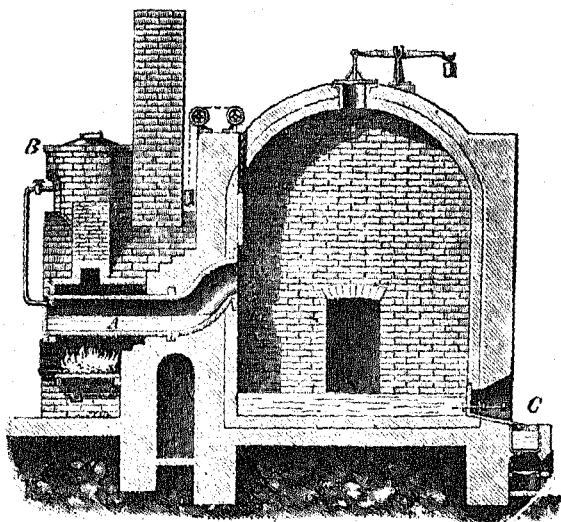
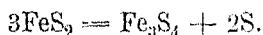


Рис. 27. Перегонка сѣры.

рая выпускается въ *C* и затѣмъ отливается въ слегка коническія деревянныя формы, въ видѣ палочекъ. Это такъ называемая литровая или черенковая сѣра.

Сѣра встрѣчается также въ видѣ различныхъ соединений, отчасти служащихъ для полученія ея въ свободномъ состояніи. Такъ, напр., изъ пирита или сѣрнаго колчедана при нагреваніи выдѣляется сѣра:



Встрѣчаются и различныя другія соединения сѣры съ металлами, носящія названіе колчедановъ (напр., сѣрный колчеданъ), обманокъ (цинковая обманка) или блесковъ (свинцовый блескъ). Кромѣ того, сѣра встрѣчается въ природѣ въ видѣ солей сѣрной кислоты, главнымъ представителемъ которыхъ является гипсъ ($\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Далѣе, она входитъ въ составъ бѣлковыхъ веществъ въ организмахъ.

Физическія свойства. Сѣра встрѣчается въ нѣсколькихъ видоизмѣненіяхъ; при обыкновенной температурѣ она представляетъ собою твердое вещество желтаго цвѣта и кристаллическаго сложенія.

Температура плавления 114.5°; температура кипения 450°. Сплавленная сѣра, нѣсколько выше температуры плавления, представляет собою подвижную желтую жидкость. При дальнѣйшемъ нагреваніи она темнѣетъ, густѣетъ и дѣлается тягучею; при 250° сѣру уже нельзя выливать. Выше 300° жидкая сѣра снова становится подвижной, но цвѣтъ остается такой же темный. При 450° наступаетъ кипѣніе сѣры, причемъ выдѣляются оранжевожелтые пары; при 500° пары становятся темнокрасными, выше этой температуры они снова слегка свѣтлѣютъ. При охлажденіи эти явленія повторяются въ обратномъ порядкѣ. При -80° сѣра почти безцвѣтна.

Сѣра нерастворима въ водѣ, трудно растворима въ спиртѣ и эфирѣ, легко растворима въ сѣроуглеродѣ и хлористой сѣрѣ (S_2Cl_2). 100 вѣсовыхъ частей сѣроуглерода растворяютъ 46 вѣсовыхъ частей сѣры при 22°.

Молекулярный вѣсъ сѣры зависитъ отъ температуры болѣе, чѣмъ у другихъ элементовъ. При раствореніи сѣры въ сѣроуглеродѣ и въ расплавленномъ нафталинѣ и опредѣленіи повышенія температуры кипѣнія и пониженія температуры замерзанія получается молекулярная формула S_8 . Въ газообразномъ состояніи плотность измѣняется отъ 7.937 при 467.9° до 2.23 при 860° (воздухъ=1), оставаясь затѣмъ постоянной до 1040°. Итакъ, при наиболѣе низкой температурѣ пары сѣры состоятъ изъ молекулъ S_8 , а при 860° изъ молекулъ S_2 .

68. Аллотропическія видоизмѣненія сѣры. Способность образованія молекулъ различной величины, вѣроятно, обуславливаетъ и существованіе различныхъ аллотропическихъ формъ сѣры; въ твердомъ состояніи для сѣры извѣстно не менѣе 4 такихъ формъ; жидкое, тягучее видоизмѣненіе также можетъ быть разсматриваемо какъ особая аллотропическая форма.

Твердыя аллотропическія формы можно раздѣлить на кристаллическія и аморфныя. Кристаллическая сѣра диморфна; она кристаллизуется въ ромбической и одноклиномѣрной системахъ. При повышеніи температуры первая форма переходитъ во вторую (70).

Ромбическая сѣра получается въ видѣ хорошихъ кристалловъ при медленномъ испареніи раствора сѣры въ сѣроуглеродѣ. Одноклиномѣрная сѣра можетъ быть получена слѣдующимъ образомъ. Сѣру расплавляютъ въ большомъ тиглѣ и затѣмъ медленно охлаждаютъ до тѣхъ поръ, пока при остываніи расплавленной массы не образуется кора; кору эту пробиваютъ и въ

ливаютъ жидкую сѣру, послѣ чего стѣнки тигля покрываются длинными желтыми прозрачными призмами одноклиномѣрной системы; черезъ нѣсколько часовъ призма становится тусклыми и хрупкими, и затѣмъ распадаются при малѣйшемъ прикосновеніи въ порошокъ, состоящій изъ кристалловъ ромбической сѣры.

Аморфная сѣра получается двумя способами, въ зависимости отъ чего обладаетъ различными свойствами; одно видоизмѣненіе растворимо въ сѣроуглеродѣ, другое нерастворимо.

Первое видоизмѣненіе получается при разложеніи нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ соединений сѣры. Изъ воднаго раствора сѣроводорода при продолжительномъ стояніи на воздухѣ осаждается сѣра въ видѣ бѣлаго порошка. Многосѣрнистыя соединения (CaS_n , K_2S_n и т. д.) образуютъ при разложеніи кислотой бѣлую, молочно-мутную жидкость, содержащую мелкія частицы аморфной сѣры. Въ обоихъ случаяхъ вмѣстѣ съ растворимой въ сѣроуглеродѣ сѣрой образуется небольшое количество нерастворимаго видоизмѣненія.

Нерастворимая въ сѣроуглеродѣ сѣра получается посредствомъ нагреванія сѣры почти до температуры кипѣнія и послѣдующаго затѣмъ быстрого охлажденія. Въ началѣ получается бурый прозрачный масса, эластичная, какъ резина; она представляетъ собою эластичное видоизмѣненіе сѣры; но затѣмъ вскорѣ становится хрупкою, и затѣмъ, послѣ извлеченія сѣроуглеродомъ, остается аморфное нерастворимое видоизмѣненіе въ видѣ желтоватаго порошка. Количество получаемаго аморфнаго видоизмѣненія зависитъ отъ температуры, до которой была нагрѣта сѣра. Чѣмъ выше была температура, тѣмъ больше его образуется; такъ, напримѣръ, при 440° получается 30.3%. Замѣчательно, что аморфной сѣры вовсе не образуется, если пропустить въ нагрѣтую сѣру нѣсколько пузырьковъ амміака или углекислаго ангидрида, тогда какъ пропусканіе воздуха вновь вызываетъ способность образованія аморфной сѣры. Повидимому, для образованія аморфнаго видоизмѣненія необходимо присутствіе сѣрвсого сѣрнистаго газа. Далѣе констатировано, что жидкая сѣра, независимо отъ того, образуетъ ли она при быстромъ охлажденіи аморфное видоизмѣненіе, или не образуетъ, обладаетъ одними и тѣми же физическими свойствами, т. е. удѣльнымъ вѣсомъ, температурой кипѣнія, растворимостью и т. д.

Эти явленія находятъ въ связи съ измѣненіями сѣры при нагреваніи. Какъ уже было указано, сѣра при нагреваніи выше ея температуры плавленія становится совершенно жидкой, затѣмъ при 160° сразу дѣлается очень вязкой. При поддержаніи температуры въ теченіе нѣкотораго времени при 158° — 160° , вся масса раздѣляется на два слоя, подвижно-жидкій и вязкій. Другими словами сѣра образуетъ два жидкихъ видоизмѣненія, которые смѣшиваются только отчасти. Въ расплавленной сѣрѣ при равной температурѣ между этими двумя видоизмѣненіями устанавливается равновѣсіе. При быстромъ охлажденіи, благодаря рѣзкому пониженію скорости превращенія, сохраняется вязкое видоизмѣненіе, переходящее затѣмъ въ аморфное. Напротивъ того, при медленномъ охлажденіи тягучее видоизмѣненіе постепенно переходитъ въ жидкое, и остывшая масса не содержитъ аморфной сѣры.

То обстоятельство, что аморфная сѣра не образуется даже при быстромъ охлажденіи, если сѣра совершенно не содержитъ сѣрнистаго газа, вѣроятно, объясняется тѣмъ, что сѣрнистый газъ каталитически чрезвычайно сильно замедляетъ переходъ вязкаго видоизмѣненія въ жидкое. Пластичная сѣра сама собою переходитъ въ ромбическую; это явленіе происходитъ сразу при 95° съ довольно значительнымъ выдѣленіемъ тепла.

69. Химическія свойства. Сѣра непосредственно соединяется со многими элементами, металлоидами и металлами. Въ **10** было указано, что при нагреваніи сѣры на воздухѣ или въ кислородѣ она сгораетъ синимъ пламенемъ. Сѣра непосредственно соединяется съ галоидами, съ водородомъ и др. При нагреваніи съ желѣзными опилками реакція идетъ съ энергичнымъ выдѣленіемъ тепла (**20**). Мѣдь въ паряхъ кипящей сѣры горитъ съ выдѣленіемъ свѣта. При растираніи сѣры въ ступкѣ со ртутью получается черная сѣрнистая ртуть (HgS).

Точка перехода.

70. Какъ указано въ **68**, сѣра можетъ кристаллизоваться въ двухъ системахъ, ромбической и одноклиномѣрной. Эти два видоизмѣненія могутъ переходить одно въ другое; своеобразныя явленія, наблюдаемыя при этомъ, заслуживаютъ болѣе близкаго разсмотрѣнія. При обыкновенной температурѣ сѣра имѣетъ формы ромбической системы и сохраняетъ ихъ до температуры 95.4° , выше которой происходитъ медленный, но полный переходъ въ кристаллы одноклиномѣрной системы. Наоборотъ, при охлажденіи ниже 95.4° одноклиномѣрная сѣра нацѣло переходитъ въ ромбическую. При этой температурѣ, 95.4° , оба видоизмѣненія прочны; выше ея можетъ существовать только одноклиномѣрная, ниже—только ромбическая форма. Подобныя явленія встрѣчаются довольно часто; температура, при которой одна система переходитъ въ другую, называется точкой перехода. Эта точка перехода имѣетъ большую аналогію съ температурой плавленія. Подобно тому, какъ, напр., вода ниже 0° превращается въ ледъ, а ледъ выше 0° превращается обратно въ воду, такъ и у веществъ, имѣющихъ точку перехода, ниже этой точки постоянна только одна форма или система, выше ея—другая.

Теоретическое объясненіе обоихъ явленій одно и то же. Разсмотримъ какое нибудь вещество, напр., ледъ, при температурѣ немного ниже точки плавленія и нанесемъ упругость пара (P) при

измѣненіи температуры (T) на координатной системѣ OTP . При этомъ получается линия, которая на рис. 28 обозначена словомъ ледъ. Если продолжить кривую упругости выше точки плавленія, она даетъ перегибъ, т. е. сразу измѣняетъ свое направленіе; это отклоненіе для льда и воды очень незначительно, но тѣмъ не менѣе можетъ быть установлено опытнымъ путемъ; для нѣкоторыхъ веществъ, напр., бензола, оно значительно яснѣе. Если медленно и осторожно охлаждать воду, она можетъ остаться жидкой и ниже 0° ;

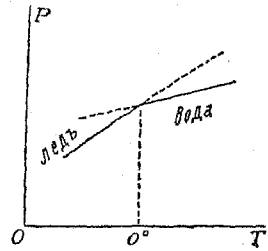


Рис. 28.

упругость пара такой переохлажденной воды при той же температурѣ больше чѣмъ для льда и составляетъ продолженіе, безъ перегиба, кривой упругости воды. Если ниже 0° упругость пара переохлажденной воды больше, чѣмъ льда, то согласно сказанному въ 42 при этихъ условіяхъ вода въ присутствіи льда должна въ него переходить. Наоборотъ, при температурѣ выше 0° упругость пара воды меньше упругости льда, т. е. ледъ долженъ исчезнуть и превратиться въ воду. Отсюда слѣдуетъ, что одно изъ веществъ должно исчезнуть выше или ниже точки плавленія, существовать совместно ледъ и вода могутъ только при 0° . То же объясненіе применимо и для точки перехода.

Ниже 95° упругость пара ромбической сѣры найдена меньше чѣмъ одноклиномѣрной, если при помощи осторожнаго и медленнаго охлажденія сохранить одноклиномѣрное видоизмѣненіе неизмѣненнымъ ниже этой температуры въ состояніи переохлажденія; напротивъ того, выше 95.4° упругость пара ромбической сѣры оказывается больше чѣмъ одноклиномѣрной, если, наоборотъ, при помощи осторожнаго нагреванія удерживать ромбическую сѣру въ перегрѣтомъ состояніи выше этой температуры. Подобно тому, какъ въ точкѣ плавленія, и здѣсь поэтому при температурѣ, отличной отъ 95.4° , долженъ происходить полный переходъ одной системы въ другую. Подобно тому, какъ вода и ледъ при обыкновенномъ давленіи могутъ совместно существовать только при 0° , такъ и оба видоизмѣненія сѣры сов-

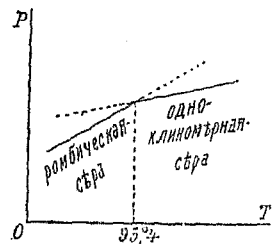


Рис. 29.

мѣстно будутъ прочны только при 95.4° , такъ какъ упругость пара обонхъ видоизмѣненій только при этой температурѣ одинакова.

Для опредѣленія точки перехода можно пользоваться тѣмъ обстоятельствомъ, что удѣльный вѣсъ веществъ ниже точки перехода по большей части другой, чѣмъ выше этой точки, т. е. у точки перехода происходитъ значительное измѣненіе объема. Для такихъ опредѣленій пользуются дилатометромъ, напоминающимъ собою термометръ большихъ размѣровъ. Въ дилатометръ помѣщаютъ, напр., ромбическую сѣру, наполняютъ его жидкостью, не дѣйствующей на сѣру (нефть, льняное масло) и помѣщаютъ въ водную баню, температуру которой медленно повышаютъ. Ниже точки перехода въ дилатометрѣ наблюдается медленное и правильное увеличеніе объема, вслѣдствіе повышенія температуры и увеличенія объема сѣры и жидкости; если же температура достигла 95.4° , объемъ въ этой точкѣ сразу значительно увеличивается, затѣмъ при дальнѣйшемъ нагреваніи увеличеніе объема опять дѣлается медленнымъ и правильнымъ. Внезапное и значительное измѣненіе объема совпадаетъ съ моментомъ перехода ромбической сѣры въ одноклинно-мѣрную.

Опредѣленіе понятій: устойчивое, метастойчивое и неустойчивое состояніе.

Эти понятія все чаще примѣняются въ области химіи, а потому требуютъ точнаго опредѣленія. Они заимствованы изъ механики; поэтому желательно, чтобы они примѣнялись въ области химіи въ томъ же смыслѣ. Въ механикѣ равновѣсіе называется неустойчивымъ, если при дѣйствіи безконечно малаго фактора тѣло теряетъ равновѣсіе и болѣе въ него не возвращается. Примѣромъ можетъ служить поставленный на остріе конусъ; ничтожнѣйшее отклоненіе отъ вертикальнаго положенія лишаетъ его, возможности вновь приобрести это положеніе; напротивъ того, онъ все болѣе удаляется отъ него и наконецъ падаетъ. Отсюда видно, что неустойчивое состояніе является въ дѣйствительности предѣломъ, котораго на дѣлѣ достигнуть невозможно; это было бы справедливо и для конуса, если бы его остріе было математической точкой и его пришлось бы ставить на вполне гладкую и абсолютно твердую плоскость.

Всѣ извѣстные въ дѣйствительности случаи равновѣсія являются равновѣсіемъ устойчивымъ, но предѣлы ихъ устойчивости различны. Если конусъ поставить на остріе, его равновѣсіе мало устойчиво;

напротивъ того, балка, лежащая на землѣ, имѣетъ очень устойчивое равновѣсіе. Но если ту же балку установить стоймя, ея равновѣсіе становится менѣе устойчивымъ; подобно конусу, стоящему на остриѣ, она будетъ стремиться перейти въ болѣе устойчивое состояніе. Въ механикѣ не приходится давать подобнымъ состояніямъ особаго названія, но оно необходимо въ термодинамикѣ и химіи; это—такъ называемое метастойчивое (метастабильное) равновѣсіе. Примѣромъ можетъ служить переохлажденная вода; послѣдняя можетъ долго оставаться въ томъ же состояніи, но имѣетъ стремленіе перейти въ болѣе устойчивое состояніе, въ ледъ. Поэтому состояніе переохлажденной воды называютъ метастойчивымъ.

Изъ сказаннаго слѣдуетъ, что пужно избѣгать такихъ выраженій, какъ „неустойчивыя“ соединенія (напр., для SiO_2) или „вещество находится въ неустойчивомъ состояніи;“ слѣдуетъ здѣсь терминъ „неустойчивый“ замѣнить терминомъ „метастойчивый“. Воплѣтъ неустойчивыя состоянія немислимы; тѣмъ не менѣе они могутъ представлять интересъ съ теоретической точки зрѣнія, какъ, напр., непрерывный переходъ изъ жидкаго состоянія въ газообразное ниже критической температуры; на дѣлѣ онъ не выполнимъ, но все же привелъ *ванъ-деръ-Ваальса* и другихъ къ теоретической разработкѣ очень важныхъ вопросовъ, о чемъ говорится подробнѣе въ руководствахъ физики.

Правило фазъ Джиббса.

71. Правило фазъ рассматриваетъ равновѣсіе въ неоднородныхъ ¹⁾ системахъ, т. е. такихъ, въ которыхъ отдѣльныя части можно отдѣлить одну отъ другой механически. Такъ, напримѣръ, насыщенный растворъ соли, находящійся въ соприкосновеніи съ твердой солью, представляетъ собою неоднородную систему, такъ какъ состоитъ изъ твердой соли, раствора и пара надъ нимъ, т. е. изъ трехъ механически отдѣлимыхъ частей. Каждая изъ этихъ частей сама по себѣ однородна, т. е. малѣйшее количество ея имѣетъ воплѣтъ однородный составъ. Газъ всегда однороденъ, равно

¹⁾ Равновѣсіе (или система) называется неоднороднымъ или гетерогеннымъ въ томъ смыслѣ, что среда, въ которой оно наблюдается, неоднородна, и отдѣльныя составныя части могутъ быть раздѣлены механически. Противоположный случай представляетъ однородное или гомогенное равновѣсіе, въ однородной средѣ, какъ, напр., рассмотрѣнное въ 66 равновѣсіе іоновъ въ водномъ растворѣ.

как и его растворъ. Подобныя однородныя, раздѣленныя одна отъ другой поверхностями, части, изъ которыхъ составляется неоднородная система, *Джиббс* называетъ фазами. Вода и паръ образуютъ двѣ фазы, ледъ, вода и паръ—три фазы.

Разнородная система никогда не можетъ имѣть болѣе одной газовой фазы, такъ какъ все газы между собою смѣшиваются во всехъ отношеніяхъ; такая система можетъ состоять изъ нѣсколькихъ жидкихъ фазъ, если имѣемъ дѣло съ несмѣшивающимися жидкостями; число твердыхъ фазъ конечно также неограничено.

Кромѣ того *Джиббс* вводитъ понятіе о компонентахъ, данной системы. Если въ составъ системы входитъ только одинъ элементъ, то онъ и является ея единственной компонентой. Точно также въ системахъ, изъ одного только соединенія, оно обыкновенно и составляетъ единственный ея компонентъ. Система, состоящая изъ расплавленной и газообразной сѣры или же изъ воды и пара, имѣетъ всего одинъ компонентъ. Въ этомъ случаѣ все фазы имѣютъ одинаковый составъ. Система иного типа состоитъ уже изъ большаго числа компонентовъ, причемъ число компонентовъ опредѣляется самымъ малымъ числомъ веществъ, изъ которыхъ можно составить все отдѣльныя фазы системы. Выборъ такихъ компоненто въ до известной степени произволенъ, но число ихъ всегда вполне определенное.

Разсмотримъ, на примѣръ, систему, состоящую изъ глауберовой соли и воды. Глауберова соль имѣетъ составъ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Для опредѣленія здѣсь состава возможныхъ въ данномъ случаѣ фазъ (твердая соль, растворъ и паръ) проще всего принять за компоненты Na_2SO_4 и H_2O ; можно было бы считать компонентомъ и глауберову соль; но въ такомъ случаѣ, если бы твердая фаза состояла изъ безводной соли, пришлось бы воду принять за отрицательную часть фазы, чего въ общемъ слѣдуетъ избѣгать. Сѣрная кислота и ѣдкій натръ въ данномъ случаѣ не являются компонентами, такъ какъ они ни въ одной изъ фазъ не содержатся въ отдѣльности или въ другихъ пропорціяхъ, чѣмъ въ самой глауберовой соли. Для компонентовъ характерно еще то обстоятельство, что они могутъ въ отдѣльныхъ фазахъ содержаться въ переменныхъ количествахъ (напримѣръ, насыщенные и ненасыщенные растворы солей).

Представимъ себѣ растворъ, напр., соли въ водѣ, въ сосудѣ, закрытомъ при помощи подвижнаго поршня; подъ растворомъ находится немного твердой соли, надъ растворомъ водяной паръ. Раз-

сматриваемая нами система соли, раствора и пара состоитъ изъ двухъ веществъ и трехъ фазъ.

Принимаемъ какую либо опредѣленную температуру для этой системы; въ такомъ случаѣ вполне опредѣленнымъ являются упругость пара (концентрація газовой фазы) и составъ жидкой фазы.

При постоянной температурѣ паръ раствора соли обладаетъ опредѣленной упругостью. Если увеличить объемъ, поднимая поршень, нѣкоторое количество воды перейдетъ въ паръ; а такъ какъ растворъ былъ насыщеннй, то вслѣдствіе этого часть соли выкристаллизуется; въ результатѣ измѣнится количество пара, раствора и твердой соли, но составъ каждой фазы остается безъ измѣненія, такъ какъ паръ при постоянной температурѣ имѣетъ ту же упругость, т. е. ту же концентрацію; не измѣнится и концентрація раствора соли. То же самое имѣетъ мѣсто и при уменьшеніи объема. Отсюда слѣдуетъ, что состояніе равновѣсія такой системы не зависитъ отъ массы вещества въ отдѣльныхъ фазахъ.

Состояніе равновѣсія зависитъ здѣсь исключительно отъ температуры; если температура постоянна, вся система вполне опредѣлена. Такимъ же образомъ данное опредѣленное давленіе опредѣляетъ температуру и составъ фазъ; наконецъ если же извѣстенъ составъ фазъ, то этимъ опредѣляются температура и давленіе. Отсюда слѣдуетъ, что при произвольно взятой одной величинѣ вполне опредѣленнымъ являются остальные величины. Система имѣетъ одну степень свободы.

Такое равновѣсіе отличается слѣдующими особенностями: при опредѣленной постоянной температурѣ упругость пара имѣетъ постоянную величину; если (при неизмѣняющейся температурѣ) нѣкоторое время держать ее нѣсколько выше или нѣсколько ниже, даже на очень незначительную величину, то одна изъ фазъ вполне исчезаетъ. При увеличеніи давленія газообразная фаза исчезаетъ вслѣдствіе сгущенія пара, и остаются только жидкая и твердая фазы. При уменьшеніи давленія жидкость надѣло испаряется и остаются только паръ и твердая соль.

То же самое происходитъ, если давленіе остается постояннымъ и измѣняется температура.

Иначе относится къ этимъ измѣненіямъ система, состоящая только изъ раствора соли и пара, т. е. только изъ двухъ фазъ. При постоянной температурѣ и при опредѣленномъ положеніи поршня и здѣсь упругость пара имѣетъ опредѣленную величину, но съ

измѣненіемъ объема пара въ этомъ случаѣ измѣняется и его упругость. Такъ, напр., при увеличеніи объема растворъ соли вслѣдствіе испаренія воды, становится болѣе концентрированнымъ, и поэтому упругость его пара уменьшается. Въ этой системѣ определенной температурѣ отвѣчаетъ не одна опредѣленная величина упругости, но бесконечное множество, и всѣ онѣ могутъ находиться въ равновѣсін съ растворомъ. Отсюда слѣдуетъ, что непрерывное измѣненіе давленія или температуры здѣсь не вызываетъ исчезновеніе одной изъ фазъ. Здѣсь можно произвольно опредѣлять двѣ величины, и только тогда система дѣлается вполне опредѣленной; она имѣетъ двѣ степени свободы. Отсюда видно, что число степеней свободы увеличивается на единицу, если число фазъ дѣлается на одну фазу меньше.

Правило фазъ даетъ соотношеніе между числомъ компонентовъ, фазъ и степеней свободы. Если обозначить число компонентовъ черезъ K , число фазъ черезъ P и число степеней свободы черезъ F , получается слѣдующее ихъ соотношеніе:

$$F + P = K + 2,$$

или словами: сумма степеней свободы и фазъ системы превышаетъ число компонентовъ на два.

Такой выводъ можно было сдѣлать уже для выше рассмотрѣнныхъ насыщенныхъ и ненасыщенныхъ растворовъ. Пояснимъ это правило нѣсколькими примѣрами.

Возьмемъ систему съ однимъ компонентомъ, напр., воду; сумма степеней свободы и фазъ здѣсь равна тремъ.

Въ приводимой графической схемѣ (рис. 30) на оси абсциссъ отложены температуры t , на оси ординатъ давленія P . Разсмотримъ сначала жидкую воду выше 0° ; число фазъ равно двумъ (вода и паръ); система имѣетъ только одну степень свободы или, другими словами, система моновариантная. При каждой температурѣ имѣется опредѣленная упругость пара, выражаемая ординатами точекъ линіи OB . Если давленіе для какой либо температуры больше, чѣмъ показываетъ ордината, газообразная фаза исчезаетъ. Поэтому линія OB даетъ предѣлы жидкой и газообразной фазъ для различныхъ температуръ и давленій. Каждая точка на плоскости SOB отвѣчаетъ жидкой фазѣ, а каждая точка на AOB —газообразной фазѣ, и только точки на линіи OB отвѣчаютъ температурамъ и соответственнымъ давленіямъ, когда обѣ фазы могутъ существо-

вать совместно. Линія OB съ одной стороны кончается у 0° ; другой конецъ ея доходить до критической температуры, такъ какъ при

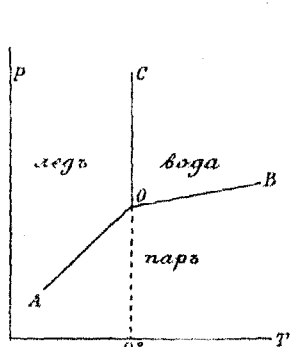


Рис. 30.

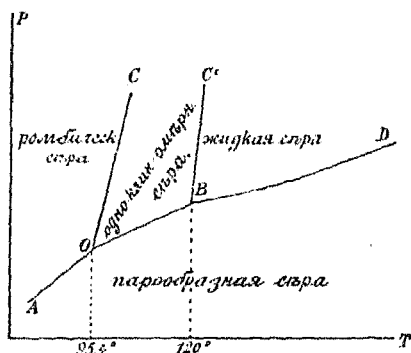


Рис. 31.

ней парь и жидкость становятся тождественными. Понижаемъ теперь температуру ниже 0° ; тогда жидкая фаза исчезаетъ и вмѣсто нея получается ледъ. Система остается моновариантною, такъ какъ число фазъ (ледъ и парь) осталось безъ измѣненія. Ординаты точекъ на линіи AO обозначаютъ упругость пара льда для различныхъ температуръ. Линія AO является границей между твердой и газообразною фазами; только по этой линіи обѣ фазы существуютъ одновременно. Линія OA доходитъ до абсолютнаго нуля, при которомъ исчезаетъ газообразная фаза.

Температура плавленія льда зависитъ отъ давленія и понижается на одну атмосферу на 0.0075° при увеличеніи давленія. Поэтому обѣ фазы, ледъ и жидкая вода, могутъ существовать совместно по линіи OC , показывающей сильное повышеніе давленія для очень незначительнаго пониженія температуры плавленія льда. И здѣсь измѣненіе давленія при постоянной температурѣ или, наоборотъ, измѣненіе температуры при постоянномъ давленіи влечетъ за собою исчезновеніе одной изъ фазъ. Линія OC оканчивается наверху въ точкѣ, въ которой жидкая и твердая фазы становятся тождественными, т. е. при которой вся система превращается въ однородную аморфную массу. Мѣсто и характеръ этой точки еще не установлены.

Согласно изложенному, точка O , т. е. точка плавленія льда, является точкой пересѣченія трехъ линій, ограничивающихъ отдѣльныя фазы; на этихъ линіяхъ одновременно существуютъ по

двѣ фазы. Точка же O называется тройной точкой, такъ какъ только въ этомъ мѣстѣ одновременно возможны все три фазы; это общая точка плоскостей, указывающихъ предѣлы трехъ фазъ. Слѣдовательно при трехъ фазахъ система не имѣетъ ни одной степени свободы; система равновѣсія стала безвариантною.

Разсмотримъ другой примѣръ, именно сѣру. Здѣсь мы имѣемъ одно вещество и четыре возможныхъ фазы: ромбическую, одноклиномѣрную, жидкую и газообразную сѣру. На рис. 31 ниже 95.4° имѣемъ сѣру ромбическую; двѣ возможныхъ фазы состоятъ изъ ромбической сѣры и пара. Линія AO —граница каждой отдѣльной фазы. При 95.4° ромбическая фаза переходитъ въ одноклиномѣрную. Ординаты линіи OB обозначаютъ упругость пара одноклиномѣрной сѣры при температурахъ 95.4° — 120° . Обѣ кристаллическія фазы могутъ одновременно существовать въ точкѣ O (точкѣ перехода). Изъ наблюдений *Рейзера* видно, что переходная температура зависитъ отъ давленія; при повышеніи давленія на одну атмосферу она повышается приблизительно на 0.05° . Поэтому граница кристаллическихъ фазъ обозначается линіей OC , показывающей, что незначительное повышение температуры влечетъ за собою значительное увеличеніе давленія. Въ точкѣ O , мы имѣемъ тройную точку, т. е. такую точку, которая является общей для обѣихъ кристаллическихъ и газообразной фазъ. Вторая тройная точка лежитъ у B , т. е. при температурѣ плавленія одноклиномѣрной сѣры; эта вторая тройная точка вполне аналогична точкѣ плавленія льда. Замѣтимъ еще, что здѣсь линія BC' , раздѣляющая жидкую и твердую фазы, показываетъ при увеличеніи давленія повышеніе точки плавленія, согласно съ тѣмъ, что температура плавленія сѣры повышается съ увеличеніемъ давленія. Линіи OC и BC' не параллельны, но пересекаются, какъ показываетъ вычисленіе, приблизительно при 151° и 1281 атмосферахъ ¹⁾. Такъ какъ сумма фазъ и степеней свободы и для сѣры равна тремъ, то изъ правила фазъ слѣдуетъ, что все четыре фазы не могутъ одновременно существовать даже и въ томъ случаѣ, когда система равновѣсія безвариантна.

Въ тройной точкѣ нельзя измѣнять ни давленіе, ни температуру безъ соотвѣстственнаго измѣненія характера равновѣсія. Въ

¹⁾ Опытъ полученія (см. выше) одноклиномѣрной сѣры при обыкновенной температурѣ представляеть собою явленіе переохлажденія, вслѣдствіе чего кристаллы ея въ скоромъ времени мутнѣютъ, съ переходомъ въ ромбическую, прочную при обыкновенной температурѣ, сѣру. Пер.

этомъ случаѣ система безвариантна, или, выражаясь иначе, она не имѣетъ ни одной степени свободы. Напримѣвъ, вдоль линий *OA*, *OB*, *OC* можно брать произвольную температуру, при чемъ каждой температурѣ отвѣчаетъ определенное давленіе, или наоборотъ, каждому произвольно взятому давленію отвѣчаетъ определенная температура; такая система монвариантна. Если состояніе системы определяется точкой внутри одной изъ плоскостей, т. е. состоитъ только изъ одной фазы, то она дивариантна. Легко видѣть, что ненасыщенный растворъ представляетъ собой дивариантную систему, съ двумя единицами свободы, такъ какъ и давленіе и температура могутъ (въ известныхъ предѣлахъ) произвольно измѣняться.

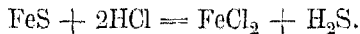
Сѣроводородъ H_2S .

72. Этотъ газъ встрѣчается въ природѣ въ вулканическихъ мѣстностяхъ и содержится въ некоторыхъ минеральныхъ водахъ, напр., въ Аахенѣ, Пятигорскѣ и Старой Руссѣ; образуется также при гніеніи бѣлковыхъ веществъ.

Сѣроводородъ можетъ быть полученъ снтетически изъ элементовъ; напр., при продолжительномъ (около 168 часовъ) нагреваніи до 310° сѣра и водородъ соединяются почти нацѣло.

H_2S получается далѣ дѣйствіемъ водорода на сѣрнистыя соединенія или, наоборотъ, дѣйствіемъ сѣры на водородистыя соединенія; примѣромъ перваго случая можетъ служить возстановленіе сѣрнистаго серебра Ag_2S водородомъ при высокой температурѣ, а втораго—полученіе сѣроводорода при кипяченіи скиндара $C_{10}H_{16}$ съ сѣрой. Однако, эти способы полученія H_2S неудобны и потому не применяются.

Для полученія H_2S пользуются обыкновенно дѣйствіемъ водородистыхъ соединеній на сѣрнистыя, преимущественно дѣйствіемъ разведенныхъ кислотъ на сѣрнистое желѣзо:



Для того, чтобы постоянно имѣть въ распоряженіи газообразный сѣроводородъ (онъ часто применяется при аналитическихъ работахъ, см. 73), *Киттъ* въ Дельфтѣ (въ Голландіи) предложилъ очень удобный приборъ для полученія какъ сѣроводорода, такъ и многихъ другихъ газовъ (при обыкновенной температурѣ). Два стеклянныхъ шара (рис. 32) *B* и *C* соединены между собой; длинная трубка третьяго шара *A* герметически вставляется въ горло *B* и доходитъ до нижняго шара, не закрывая кольцевого сообщенія

въ шейкѣ между *B* и *C*. Сѣрнистое желѣзо помещается въ *B*, послѣ чего черезъ *A* и *C* плавляется разбавленная кислота, при открытомъ краѣ *D*.

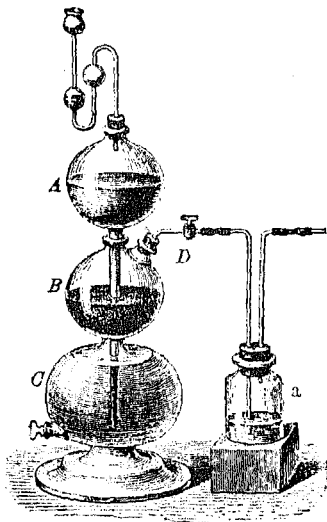
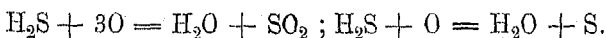


Рис. 32. Приборъ *Киппа*.

Когда *C* наполнено, край *D* закрывается и верхній шаръ еще на половину доливается кислотой. Если теперь открыть край, кислотность опускается изъ верхняго шара въ нижній, затѣмъ поднимается въ средній шаръ *B* и, дѣйствуя на сѣрнистое желѣзо, образуетъ сѣроводородъ, выходящій въ *D*. Если закрыть край, выдѣляющійся еще газъ вытѣсняетъ кислоту изъ средняго шара *B* черезъ нижній шаръ по средней трубѣ въ верхній шаръ, послѣ чего выдѣленіе газа прекращается. При повторномъ открываніи крапа приборъ даетъ новыя количества газа до тѣхъ поръ, пока не будетъ израсходована вся кислота и все сѣрнистое желѣзо. Истощенная кислота выпускается черезъ трубку въ шаръ *C*. Получаемый этимъ способомъ сѣроводородъ содержитъ немного водорода, такъ какъ сѣрнистое желѣзо обыкновенно заключаетъ въ себѣ нѣкоторое количество свободнаго желѣза. Совершенно чистый сѣроводородъ получается при парываніи сѣрнистой сурьмы, Sb_2S_3 , съ крѣпкой соляной кислотой.

Физическія свойства. Сѣроводородъ—бесцвѣтный газъ съ не-приятнымъ запахомъ (напоминающимъ въ разбавленномъ состояніи запахъ гнилыхъ яицъ). При давленіи приблизительно въ 17 атмосферъ и при обыкновенной температурѣ онъ сгущается въ жидкость; жидкій сѣроводородъ кипитъ при -61.8° , а при -85° затвердѣваетъ; въ водѣ сѣроводородъ нѣсколько растворимъ (4.37 об. при 0° —такъ называемая сѣроводородная вода). Онъ ядовитъ; противоядіемъ можетъ служить вдыханіе сильно разбавленнаго воздухомъ хлора.

Химическія свойства. Сѣроводородъ горючъ; при горѣніи, въ зависимости отъ притока воздуха, образуется SO_2 и вода, или же вода и сѣра:



Водный растворъ сѣроводорода медленно окисляется кислородомъ воздуха, съ выдѣленіемъ сѣры; разложеніе это идетъ энергичнѣе на свѣту. Сѣроводородную воду слѣдуетъ готовить на кипяченой (безъ раствореннаго воздуха) водѣ и хранить въ темной

герметически закрытой стеклянкѣ; проще всего это достигается погруженіемъ опрокинутой стеклянки въ стаканъ съ водою. Газъ можно выдѣлать изъ сѣроводородной воды также ея кипяченіемъ.

Сѣроводородъ представляетъ собою энергичный восстановитель; онъ обезцвѣчиваетъ бромную и іодную воду, съ выдѣленіемъ сѣры, согласно уравненію:



Многія кислородныя соединенія переводятся сѣроводородомъ въ низкія степени окисленія, такъ, напр., хромовая кислота въ кислотомъ растворѣ восстанавливается въ соль окиси хрома (295). Дымящая азотная кислота реагируетъ такъ энергично съ H_2S , что происходитъ слабій взрывъ. Если пропускать H_2S черезъ PbO_2 , онъ загорається, перекись же свинца восстанавливается. Крѣпкая сѣрная кислота H_2SO_4 также восстанавливается сѣроводородомъ, вслѣдствіе чего ее и нельзя примѣнять для сушенія сѣроводорода.

Сѣроводородъ обладаетъ свойствами слабой кислоты; при пропусканіи черезъ цинкъ, мѣдь, олово или свинець образуются соответственныя сѣрнистыя соединенія и выдѣляется водородъ.

Составъ сѣроводорода. Если нагрѣть кусочекъ олова (рис. 33) въ сухомъ сѣроводородѣ—въ трубкѣ надъ ртутью,—образуются сѣристое олово и водородъ. По охлажденіи объемъ водорода оказывается равнымъ объему разложеннаго сѣроводорода. То же самое получается при накаливаніи платиновой проволоки въ сухомъ H_2S , который при этомъ распадается на элементы.

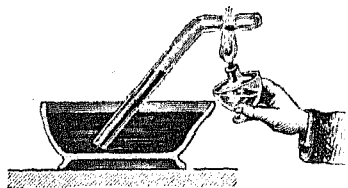


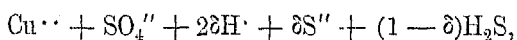
Рис. 33. Разложеніе H_2S .

Такъ какъ молекула водорода H_2 , то въ молекулѣ сѣроводорода должны заключаться тѣ же два атома водорода. Удѣльный вѣсъ сѣроводорода равенъ 1.1912 (воздухъ = 1) или 17.15 ($\text{H} = 1$); отсюда граммъ-молекула его вѣситъ 34.30 грм. и такъ какъ въ нихъ заключается 2 грм. H , то на долю сѣры приходится 32.3 грм.; число это близко подходитъ къ атомному вѣсу сѣры, вслѣдствіе чего въ молекулѣ сѣроводорода заключается только одинъ атомъ сѣры; слѣдовательно формула сѣроводорода H_2S .

73. Примѣненіе сѣроводорода въ анализѣ. H_2S находитъ частое примѣненіе въ качественномъ анализѣ. Большое число металловъ осаждаются въ кислотомъ растворѣ сѣроводородомъ въ видѣ

сѣрнистыхъ соединенийъ, напр., золото, платина, мышьякъ, сурьма, олово, серебро, ртуть, свинецъ, висмутъ, мѣдь и кадмій. Нѣкоторыя изъ этихъ сѣрнистыхъ соединенийъ окрашены въ характерные цвѣта, напр., сѣрнистая сурьма въ оранжевожелтый цвѣтъ, сѣрнистый кадмій CdS въ желтый, сѣрнистое олово SnS въ коричневый, двусѣрнистое олово SnS₂ въ желтый, сѣрнистый мышьякъ As₂S₃ въ желтый и т. д. Остальные перечисленные металлы даютъ сѣристыя соединенія чернаго цвѣта. Другіе металлы, какъ, напр., никель, кобальтъ, желѣзо, марганецъ, цинкъ, алюминій и др. изъ кислаго раствора сѣрководородомъ не осаждаются, но осаждаются сѣристымъ аммоніемъ; наконецъ нѣкоторые металлы, напр., барій, стронцій, кальцій и магній и щелочные металлы, при дѣйствіи сѣристаго аммонія не осаждаются; такимъ образомъ сѣрководородъ и сѣристый аммоній могутъ служить для раздѣленія этихъ элементовъ.

Отвѣтъ на вопросъ, почему одни элементы осаждаются сѣрководородомъ изъ кислаго раствора, другіе не осаждаются, дается теоріей іоновъ. Возьмемъ, напр., разбавленный растворъ сѣрномѣдной соли и пропустимъ въ него сѣрководородъ; сѣрномѣдная соль почти нацѣло іонирована, сѣрководородъ іонированъ очень мало; назовемъ эту іонированную часть H₂S черезъ δ. Тогда мы имѣемъ въ растворѣ

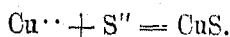


гдѣ катионы обозначены точкой, а анионы штрихомъ справа; число точекъ и штриховъ обозначаетъ атомность элементовъ (76).

Іоны мѣди и сѣры могутъ соединиться съ образованіемъ неіонированныхъ молекулъ CuS, очень мало растворимыхъ въ водѣ, вслѣдствіе чего онѣ и осаждаются. При этомъ равновѣсіе между H₂S и его іонами нарушается; новое количество H₂S разлагается на іоны, свободные іоны S опять соединяются съ іонами Cu и т. д., такъ что получается реакція:



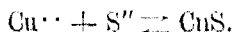
или если писать только іоны, участвующіе въ реакціи:



Реакція эта позволяетъ перевести всю мѣдь нацѣло въ сѣристую мѣдь, если только растворъ мѣднаго купороса достаточно раз-

бавленъ и не заключаетъ значительнаго количества свободной крѣпкой кислоты. Если же эти условія не соблюдены и концентрація іоновъ водорода значительна, они настолько уменьшаютъ іонизацію H_2S (66), что осадка не образуется.

Образованіе осадка зависитъ отъ слѣдующихъ причинъ: сѣрнистая мѣдь растворяется въ водѣ въ ничтожныхъ количествахъ; въ такомъ растворѣ мы имѣемъ равновѣсіе:



Если обозначить черезъ a и b концентрацію обоихъ іоновъ, а черезъ c концентрацію не іонированной CuS , получимъ:

$$ab = k \cdot c,$$

гдѣ k при постоянной температурѣ величина постоянная (66).

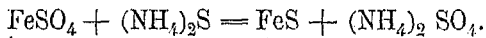
Произведеніе ab называется произведеніемъ растворимости и имѣетъ опредѣленную величину для каждаго насыщеннаго раствора. Если въ какомъ набудь растворѣ эта величина уменьшается, изъ раствора ничего не можетъ выдѣлаться, такъ какъ въ этомъ случаѣ растворъ не насыщенъ; если же произведеніе получается больше требуемой величины, растворенное вещество выдѣляется.

Если концентрація іоновъ S уменьшится, вслѣдствіе задержки іонизаціи H_2S водородными іонами (кислотою) настолько, что величина ab станетъ меньше произведенія растворимости для CuS , осадка не образуется; при разбавленіи жидкости концентрація водородныхъ іоновъ понижается и при пропусканіи теперь сѣроводорода, концентрація іоновъ сѣры увеличивается, произведеніе растворимости также увеличивается, и въ результатѣ происходитъ выдѣленіе нерастворимой CuS .

Если къ смѣшанному съ водою осадку сѣрнистой мѣди CuS прибавить крѣпкую кислоту, небольшое количество осадка переходитъ въ растворъ; хотя водородные іоны кислоты отнимаютъ отъ сѣрнистой мѣди небольшую часть іоновъ S съ образованіемъ нѣкотораго количества неіонированнаго сѣроводорода (и мѣдной соли данной кислоты) и такимъ образомъ для возстановленія равновѣсія небольшое количество сѣрнистой мѣди переходитъ въ растворъ ($CuS + 2HCl = H_2S + CuCl_2$), но скоро наступаетъ моментъ, когда количество имѣющихся въ растворѣ іоновъ Cu и S достигаетъ величины, отвѣчающей произведенію растворимости CuS , и тогда раствореніе сѣрнистой мѣди прекращается. Величина произведенія

растворимости очень мала, вследствие чего и растворимость сѣрнистой мѣди въ разбавленныхъ крѣпкихъ кислотахъ незначительна; съ другой стороны малое произведеніе растворимости обуславливаетъ возможность осажденія сѣрнистой мѣди сѣроводородомъ въ кислыхъ растворахъ. Если же произведеніе растворимости сѣрнистаго соединенія значительно, какъ, напр., для сѣрнистаго желѣза, то прибавленіе сѣроводорода къ раствору соли желѣза, напр., желѣзнаго купороса FeSO_4 , не вызываетъ образованія осадка FeS , а наоборотъ, FeS растворяется въ разбавленныхъ крѣпкихъ кислотахъ. Это объясняется тѣмъ, что при пропусканіи H_2S въ растворъ FeSO_4 , даже до насыщенія, вследствие малой іонизаціи H_2S концентрація іоновъ сѣры все же недостаточна для того, чтобы вмѣстѣ съ концентраціей іоновъ Fe достигнуть величины произведенія растворимости FeS ; поэтому осадка и не образуется. Если къ FeS прибавить разбавленной соляной кислоты, іоны водорода и сѣры образуютъ неионизированныя молекулы H_2S , и концентрація іоновъ сѣры остается меньшей, чѣмъ требуется для устраненія растворенія на основаніи величины произведенія растворимости; поэтому при прибавленіи достаточнаго количества кислоты сѣрнистое желѣзо переходитъ нацѣло въ растворъ.

Понятно также, почему растворы желѣза осаждаются сѣрнистымъ аммоніемъ; реакція эта происходитъ по уравненію:



Здѣсь въ растворѣ не имѣется іоновъ водорода, которые могли бы дѣйствовать на сѣрнистое желѣзо и переводить его обратно въ растворъ.

Что же касается того, что металлы барій, стронцій и др. не осаждаются ни H_2S , ни сѣрнистымъ аммоніемъ, то это обуславливается большою растворимостью ихъ сѣрнистыхъ соединеній.

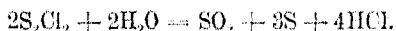
Многосѣрный водородъ.

74. При вниженіи сѣры съ основаніями, ѣдкимъ кали или известью, образуются многосѣрныя соединенія, т. е. соединенія состава K_2S_2 , K_2S_3 и т. д. до K_2S_6 или CaS_3 . Если полученный раствор влить въ соляную кислоту, на днѣ скопится тяжелая, маслянистая жидкость, многосѣрный водородъ, составъ котораго приблизительно отвѣчаетъ формулѣ H_2S_6 ; соединеніе это крайне не прочно, легко разлагается и не перегоняется даже въ безвоздушномъ пространствѣ.

Соединения сѣры съ галоидами.

75. При пропускании хлора въ расплавленную сѣру образуется хлористая сѣра S_2Cl_2 ; формула этого соединения основана на плотности пара и анализѣ. Хлористая сѣра—желтая жидкость крайне неприятнаго, ѣдлагаго запаха, вызывающаго слезы; кипитъ при 139° , легко растворяетъ сѣру (при обыкновенной температурѣ до 63%); растворъ представляетъ собой густую, сиропообразную жидкость, применяемую для вулканизаций каучука.

Хлористая сѣра медленно разлагается водою:



Существуютъ еще два другихъ соединенія сѣры съ хлоромъ, двухлористая сѣра (SCl_2) и четырехлористая сѣра (SCl_4).

Двухлористая сѣра SCl_2 легко получается смѣшеніемъ однохлористой сѣры съ жидкимъ хлоромъ. Смѣсь первоначально желтаго цвѣта, черезъ нѣсколько дней принимаетъ красный цвѣтъ. Опредѣленіе плотности пара и пониженія точки замерзанія, въ растворѣ въ уксусной кислотѣ или беззолѣ, даетъ молекулярный вѣсъ SCl_2 . Слѣдуетъ, однако, имѣть въ виду, что смѣсь $S_2Cl_2 + Cl_2$ имѣетъ такой же молекулярный вѣсъ, какъ $2SCl_2$. Существованіе SCl_2 доказывается не только переменою цвѣта при дѣйствіи Cl_2 на S_2Cl_2 , но подтверждается и слѣдующими наблюденіями: 1) составъ паровъ сѣрки приготовленной смѣсью S_2Cl_2 и Cl_2 иной, нежели у жидкости, уже принявшей красный цвѣтъ; 2) смѣшеніе S_2Cl_2 и Cl_2 сопровождается уменьшеніемъ объема и это уменьшеніе объема наибольшее при составѣ смѣси $S_2Cl_2 + Cl_2$; 3) кривая температуръ замерзанія системы сѣры и хлоръ, также указываетъ на существованіе SCl_2 .

Четырехлористая сѣра SCl_4 кристаллизуется въ видѣ очень мелкихъ кристалловъ, при охлажденіи жидкимъ воздухомъ долго стоявшихъ, насыщенныхъ хлоромъ, растворовъ S_2Cl_2 . Температура плавленія приблизительно— 30° . Отдѣлить кристаллы SCl_4 отъ жидкости, въ которой они образуются, еще не удалось; тѣмъ не менѣе кривою точекъ замерзанія несомнѣнно доказывается вѣрность формулы SCl_4 для этихъ кристалловъ (см. 237).

Бромъ и іодъ образуютъ съ сѣрой соединенія, аналогичныя хлористымъ.

Фторъ соединяется съ сѣрой съ образованіемъ газообразнаго соединенія состава SF_6 , свойства котораго для вещества подобнаго состава совершенно неожиданныя. Это газъ безъ цвѣта и безъ запаха, не горючій; при -55° затвердѣваетъ въ кристалл. Несмотря на значительное содержаніе фтора, фтористая сѣра почти такъ же недѣятельна, какъ азотъ, не разлагается расплавленными щелочами и окисью мѣди при температурѣ расплава каленія. При нагреваніи съ водородомъ не образуется фтористаго водорода: даже натрій плавится въ атмосферѣ этого газа безъ потускнѣнія поверхности и только при температурѣ кипѣнія разлагаетъ фтористую сѣру.

Атомность (эквивалентность).

76. Атомы нѣкоторыхъ элементовъ способны соединяться только съ однимъ атомомъ другого элемента. Такъ, напр., галоиды и водо-

родъ соединяются только атомъ на атомъ, образуя соединенія типа HX ($X =$ галогидъ). Свойство атомовъ соединяться съ однимъ атомомъ водорода называется одноатомностью, одноэквивалентностью, или одновалентностью.

Другіе элементы, напр., сѣра и кислородъ, образуютъ соединенія, по одному атому на два одноэквивалентныхъ атома (напр., H_2S , H_2O). Ихъ называютъ поэтому двуатомными, двуэквивалентными или двувалентными элементами.

Количество одновалентныхъ атомовъ, соединяющихся съ однимъ атомомъ даннаго элемента, позволяетъ судить объ валентности этого элемента; азотъ напр. соединяется съ тремя атомами водорода, а потому трехатоменъ, углеродъ четырехатоменъ и т. д.

Атомность какого либо элемента можетъ быть различная, смотря по природѣ одноатомныхъ элементовъ, съ которыми онъ соединяется. Такъ, напр., сѣра соединяется только съ двумя атомами водорода; съ одноатомнымъ хлоромъ она образуетъ соединеніе SCl_4 , съ фторомъ SF_6 , т. е. сѣра въ этихъ случаяхъ четырехатомна и шестиатомна. Получить соединеніе сѣры съ болѣе чѣмъ шестью одноатомными атомами не удалось, поэтому, максимальная атомность сѣры выражается числомъ шесть.

Галогиды, одноатомные по отношенію къ водороду, по отношенію другъ къ другу многоатомны, какъ, напр. въ соединеніяхъ JCl_3 и JF_5 ; есть основаніе предполагать, что максимальная атомность галогидовъ равна семи (213).

Въ общемъ наблюдается, что при четной максимальной атомности даннаго элемента низшая атомность его также четная, и наоборотъ, т. е. что атомность остается въ рядѣ соединеній какого либо элемента четною или нечетною. Примѣромъ могутъ служить сѣра съ одной стороны и галогиды съ другой.

Мѣриломъ атомности можетъ служить и число многоатомныхъ элементовъ, соединяющихся съ однимъ атомомъ другого элемента.

Атомность зависитъ также отъ температуры; мы сейчасъ увидимъ, что SO_3 при болѣе высокой температурѣ диссоциируетъ на SO_2 и кислородъ; отсюда видно, что сѣра при низкой температурѣ шестиатомна ($S \begin{matrix} \diagup O \\ = O \\ \diagdown O \end{matrix}$), а при температурѣ выше 700° она четырехатомна ($S \begin{matrix} \ll O \\ \ll O \end{matrix}$)¹⁾.

¹⁾ Атомность обыкновенно обозначается чертами, напримѣръ, $O \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}$, $N \begin{matrix} \diagup H \\ - H \\ \diagdown H \end{matrix}$ и др., гдѣ каждая черта отвѣчаетъ одной атомности (единицѣ средства).

Атомность зависит также от давленія, такъ какъ последнее сильно вліяетъ на диссоціацію.

Въ этихъ соединеніяхъ сѣру можно представить себѣ и двуатомною, выражая это формулой $S \begin{matrix} \diagup 0 \\ \diagdown 0 \end{matrix}$, отличающейся отъ предыдущей формулы связью между атомами кислорода. Которой изъ этихъ двухъ формулъ для SO_2 нужно отдать предпочтеніе, пока еще не выяснено.

Основой подобныхъ формулъ является положеніе, заимствованное изъ органической химіи, что атомы въ молекулахъ не могутъ группироваться произвольно, но соединены между собою строго определеннымъ образомъ.

Подробнѣе о понятіи „атомность“ см. 317.

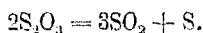
Атомность іоновъ. Въ растворѣ электролита сумма всѣхъ зарядовъ положительнаго электричества должна равняться суммѣ всѣхъ зарядовъ отрицательнаго электричества, такъ какъ растворъ электрически нейтраленъ. Напр., въ растворѣ соляной кислоты положительный зарядъ іоновъ водорода равенъ отрицательному заряду іоновъ хлора; и такъ какъ оба элемента даютъ одинаковое число іоновъ, то іоны H и Cl должны имѣть одинаковый, но противоположный зарядъ. Въ растворѣ сѣрной кислоты, напротивъ того, 2 іона водорода должны имѣть столько же положительнаго электричества, сколько SO_4 —отрицательнаго. Поэтому іонъ SO_4 называютъ двуатомнымъ по отношенію къ іону водорода. Такимъ же образомъ определяется атомность и другихъ іоновъ; она выражается числомъ, которое показываетъ количество электричества данного іона, если количество электричества водороднаго іона принять за единицу.

Кислородныя соединенія сѣры.

77. Извѣстны четыре соединенія сѣры съ кислородомъ: S_2O_3 , SO_2 , SO_3 и S_2O_7 ; наиболѣе важны соединенія SO_2 и SO_3 , другія два мало извѣстны.

Окись сѣры S_2O_3 .

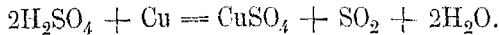
Получается при взаимодействіи сѣры и сѣрнаго ангидрида (SO_3); представляетъ собою синюю жидкость, застывающую въ малахитово-зеленую массу и растворяющуюся въ дымящей сѣрной кислотѣ съ синимъ цвѣтомъ. При нагреваніи разлагается на сѣру и SO_2 (сѣрнистый газъ):



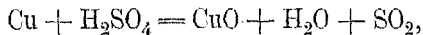
Водой разлагается на сѣру, сѣрнистый газъ, сѣрную кислоту и полиіоновоыя кислоты.

Сѣрнистый ангидридъ (сѣрнистый газъ) SO₂.

78. SO₂ въ природѣ встрѣчается въ вулканическихъ газахъ; образуется при горѣнии сѣры на воздухѣ и въ кислородѣ; характерный запахъ горящей сѣры обусловливается присутствіемъ сѣрнистаго газа, хотя при горѣнии всегда образуется и немного SO₂. Въ лабораторіи сѣрнистый газъ получается дѣйствіемъ крѣпкой сѣрной кислоты на мѣдь:



Для этого нагреваютъ мѣдныя стружки съ крѣпкой сѣрной кислотой; при обыкновенной температурѣ реакція не идетъ. Мѣдь сѣрной кислотой окисляется въ окись мѣди, причемъ выдѣляется SO₂:



окись мѣди сейчасъ же далѣе переводится въ сѣрномѣдную соль по уравненію:

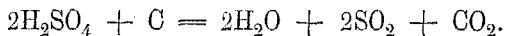


Реакцію эту можно себѣ представить и такимъ образомъ, что при высокой температурѣ мѣдь сначала выдѣляетъ водородъ изъ одной молекулы сѣрной кислоты, и выдѣляющійся водородъ дѣйствуетъ восстановительно на вторую молекулу сѣрной кислоты:



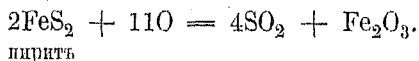
Дѣйствительно, крѣпкая сѣрная кислота при пропусканіи водорода при нагреваніи восстанавливается въ SO₂.

SO₂ легко получается при восстановленіи крѣпкой сѣрной кислоты древеснымъ углемъ:



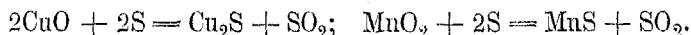
При этой реакціи сѣрнистый газъ, согласно уравненію, получается съ содержаніемъ $\frac{2}{3}$ объема углекислаго газа, отъ котораго его непосредственно нельзя отдѣлить.

Далѣе SO₂ образуется при дѣйствіи кислорода на сѣрнистыя соединения, напр., при обжиганіи пирита на воздухѣ:

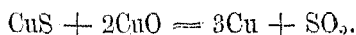


Эта реакція применяется въ технику при производствѣ сѣрной кислоты.

SO₂ образуется также при дѣйствіи сѣры на нѣкоторые кислородныя соединенія, напр., при нагреваніи окиси мѣди или перекиси марганца съ сѣрой:

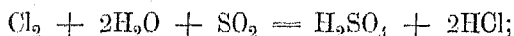


Наконецъ SO₂ образуется при дѣйствіи нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ соединеній на кислородныя соединенія, напр.:

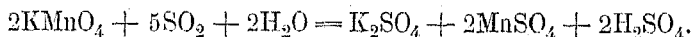


Физическія свойства. SO₂ при обыкновенной температурѣ и при нормальномъ давленіи—газъ съ характернымъ вкусомъ и запахомъ. Легко сгущается въ жидкость, кипящую при—8°; при испареніи ея получается значительное пониженіе температуры, достигающее —50°; при —76° сѣрнистый газъ затвердѣваетъ. Жидкій SO₂ растворяетъ многія соли, иногда съ характернымъ окрашиваніемъ. Въ водѣ легко растворяется; при 0° 1 об. воды растворяетъ 79.79 об. SO₂, при 20° 39.37 об. Сѣрнистый газъ надѣло выдѣляется изъ воднаго раствора при кипяченіи (83).

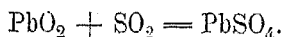
Химическія свойства. Сѣрнистый газъ—кислотный ангидридъ; водный растворъ его обладаетъ кислой реакціей и свойствами кислоты. При дѣйствіи окислителей и воздуха (см. 86) SO₂ легко окисляется до SO₃, напр., при пропусканіи смѣси SO₂ и воздуха или кислорода черезъ нагрѣтую губчатую платину или платинированный азбестъ. Въ водномъ растворѣ это окисленіе идетъ легко уже при обыкновенной температурѣ. Такое же окисленіе происходитъ при дѣйствіи хлорной воды, брома или іода:



и при дѣйствіи хромовой кислоты, восстанавливающейся при этомъ въ сѣрнокромовую соль, или при дѣйствіи марганцовокаліевой соли, которая восстанавливается въ смѣсь сѣрнокаліевой и сѣрномарганцовой солей, съ обезцвѣчиваніемъ раствора:

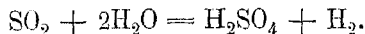


Перекись свинца раскаляется въ струѣ сѣрнистаго газа, переходя въ бѣлую сѣрносвинцовую соль:



Восстановительными свойствами сѣрнистаго газа обусловливается обезцвѣчиваніе имъ растительныхъ и животныхъ красящихъ ве-

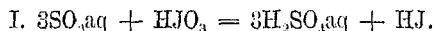
ществъ; поэтому онъ примѣняется для бѣленія; напр., красная роза сѣрнистымъ газомъ обезцвѣчивается. При этомъ SO_2 , вѣроятно, вступаетъ въ реакцію съ водою, съ выдѣленіемъ водорода, который собственно и обуславливаетъ восстановление и обезцвѣчиваніе:



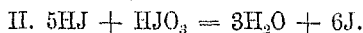
Здѣсь бѣленіе основано на восстановленіи; и дѣйствительно въ нѣкоторыхъ случаяхъ окраска снова появляется, если обезцвѣченный предметъ подвергнуть окислительному дѣйствию воздуха. Многія вещества, не переносящія бѣленіе хлоромъ, напр., шелкъ, шерсть, солома и др., бѣлятся въ техникъ сѣрнистымъ газомъ. Другое примѣненіе SO_2 находятъ въ качествѣ антисептическаго вещества.

Восстановленіе іодноватой кислоты иногда примѣняется для открытія сѣрнистаго газа; для этого пропитываютъ полоски бумаги растворомъ іодноватомаршевой соли и крахмала; въ присутствіи SO_2 онѣ снѣжаютъ вслѣдствіе выдѣленія іода (47).

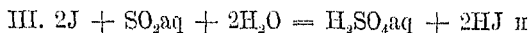
Если вести реакцію въ разбавленномъ растворѣ, снѣій цвѣтъ іодистаго крахмала появляется при смѣшеніи растворовъ SO_2 и HJO_3 не сразу, но черезъ нѣсколько секундъ, число которыхъ (при постоянной температурѣ) постоянно для даннаго разведенія раствора; окрашиваніе появляется тогда моментально во всей жидкости. При этомъ имѣютъ мѣсто слѣдующія реакціи:



Образующаяся іодистоводородная кислота окисляется остающимся избыткомъ іодноватой кислоты:



Пока въ растворѣ имѣется еще SO_2 , онъ восстанавливаетъ J въ HJ:



только послѣ того, какъ вслѣдствіе реакцій I и III израсходованъ весь SO_2 , получается сразу по реакціи II свободный іодъ, окрашивающій крахмальный клейстеръ.

Нѣкоторыя вещества отнимаютъ отъ SO_2 кислородъ, т. е. SO_2 можетъ дѣйствовать также окислительно. Зажженная лента магнія продолжаетъ горѣть въ SO_2 , причемъ образуются сѣра и окись магнія (MgO). Сѣроводородъ окисляется сѣрнистымъ газомъ (или, наоборотъ, SO_2 восстанавливается сѣроводородомъ); реакція идетъ главнымъ образомъ по уравненію (см. также 151 и 152):



При дѣйствіи электрическихъ искръ SO_2 разлагается на сѣру и SO_3 .

Дѣйствіе электрическихъ искръ слѣдуетъ приписать исключительно обусловиваемому ими мгновенному сильному повышенію температуры и слѣдующему непосредственно за этимъ быстрому охлажденію; газовыя частицы, нагрѣтыя искрой, тотчасъ же охлаждаются окружающей средой, и вѣроятно этого образованіемъ продукты лишаются возможности снова между собою соединиться. Такое объясненіе подтверждается опытомъ *Сетъ Клеръ-Девилла* въ приборѣ, дающемъ быстрый переходъ отъ высокой температуры къ сильному охлажденію. Приборъ этотъ состоитъ изъ довольно широкой фарфоровой трубы, нагрѣваемой въ печи до сильного калѣйнаго жара; въ нее концентрически вставлена тонкая металлическая трубка, черезъ протекаетъ холодная вода, поддерживающая низкую температуру. Проникая въ пространство между обѣими трубками сѣрнистый газъ, *С. К. Девила* черезъ нѣкоторое время замѣтилъ, на внутренней трубкѣ, сдѣланной изъ висеребреной мѣди, черныя вѣлѣтъ сѣрнаго серебра и обнаружилъ образованіе SO_3 , дающаго съ водой сѣрную кислоту, которая легко отщипывается при помощи хлористаго барія.

Составъ сѣрнаго ангидрида можетъ быть установленъ на основаніи того, что при горѣніи сѣры въ кислородѣ не наблюдается измѣненія объема, т. е. получается столько же молекулъ сѣрнаго газа, сколько израсходовано молекулъ кислорода, и, слѣдовательно, молекула сѣрнаго ангидрида должна заключать въ себѣ два атома кислорода. Удельный вѣсъ сѣрнаго газа 2.2639 (воздухъ=1) или 32.6 (Н=1), слѣдовательно, молекулярный вѣсъ=65.2. Если изъ этого числа вычесть два атома кислорода, 2×16 (т. е. 32), для сѣры остается число 33.2, тогда какъ атомный вѣсъ сѣры 32. Отсюда слѣдуетъ, что въ молекулѣ сѣрнаго ангидрида заключается только одинъ атомъ сѣры, т. е. формула сѣрнаго газа SO_2 .

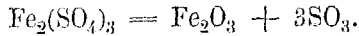
Сѣрный ангидридъ (SO_3).

79. Это соединеніе образуется въ небольшихъ количествахъ вмѣстѣ съ SO_2 при горѣніи сѣры (78); далѣе было уже указано, что кислородъ и SO_2 въ присутствіи платинированнаго азбеста образуютъ SO_3 . Такое же контактное дѣйствіе оказываютъ окись желѣза Fe_2O_3 , окись хрома Cr_2O_3 и нѣкоторыя другія вещества. На этомъ основанъ одинъ изъ техническихъ способовъ полученія сѣрнаго ангидрида (86).

Каталитическое дѣйствіе этихъ веществъ слѣдуетъ понимать въ томъ смыслѣ, какъ было указано выше (49), т. е. что соединеніе SO_2 съ O про-

исходить и въ отсутствіи катализатора, но тогда реакція идетъ крайне медленно. Это подтверждается и тѣмъ, что при горѣніи сѣры образуется немного SO_3 . Такимъ образомъ дѣйствіе катализатора сводится къ ускоренію реакціи.

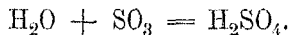
Сѣрный ангидридъ далѣе получается при нагрѣваніи нѣкоторыхъ солей сѣрной кислоты:



Дымящая сѣрная кислота (Нордгаузенская кислота, 89) представляетъ собою растворъ SO_3 въ сѣрной кислотѣ; SO_3 можетъ быть полученъ изъ нея при помощи перегонки.

Физическія свойства. Совершенно безводный SO_3 плавится при 17.7° и кипитъ при 46° ; напоминаетъ по наружному виду ледъ. Въ большинствѣ случаевъ SO_3 встрѣчается въ другомъ видоизмѣненіи, въ видѣ длинныхъ иглъ съ шелковистымъ блескомъ, и напоминаетъ собою азбестъ. Эти кристаллы не имѣютъ опредѣленной температуры плавленія, и легко возгораются при нагрѣваніи. Они представляютъ собою болѣе устойчивое видоизмѣненіе, такъ какъ первое само собою переходитъ въ это азбестообразное видоизмѣненіе. Переходъ этотъ ускоряется въ присутствіи слѣдовъ воды. Азбестообразная форма состоитъ изъ молекулъ $(\text{SO}_3)_2$, ледяная форма изъ молекулъ SO_3 , какъ показываетъ депрессія этихъ веществъ въ растворѣ въ POCl_3 , т. е. второе видоизмѣненіе является полимеромъ первой. Замѣчательно также, что видоизмѣненіе SO_3 очень легко растворимо въ крупкой сѣрной кислотѣ, видоизмѣненіе $(\text{SO}_3)_2$ довольно трудно.

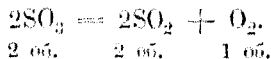
Химическія свойства. Сѣрный ангидридъ жадно соединяется съ водой съ образованіемъ сѣрной кислоты:



Поэтому сѣрный ангидридъ сильно дымитъ во влажномъ воздухѣ. Раствореніе въ водѣ сопровождается обильнымъ выдѣленіемъ тепла. SO_3 также энергично соединяется съ окислами металловъ, съ образованіемъ солей сѣрной кислоты; такъ, напр., окисъ барія въ прикосновеніи съ SO_3 раскаляется. При пропусканіи черезъ раскаленную трубку пары SO_3 разлагаются на SO_2 и O .

Составъ SO_3 . Только что приведенное разложеніе можетъ служить для опредѣленія состава сѣрнаго ангидрида. Продукты распада SO_2 и O_2 получаются въ объемномъ отношеніи 2 : 1. Плотность пара SO_3 2.75 (воздухъ==1), молекулярный вѣсъ (79.1) от-

вѣчаетъ формуль SO_3 ($32 + 3 \times 16$); эта формула удовлетворяетъ вышеприведенному разложению, такъ какъ 2 об. SO_3 должны дать 2 об. SO_2 и 1 об. O_2 :



Надсѣрный ангидридъ S_2O_7 .

SO. Образуется при дѣйствіи на смѣсь равныхъ объемовъ сухого кислорода и сѣрнаго ангидрида темнаго электрическаго разряда высокаго напряженія. Состоитъ изъ мышиныхъ кристалловъ, кристаллизующихся ниже 0° и разлагающихся немного выше 0° на SO_2 и кислородъ. При дѣйствіи воды разлагается на сѣрную кислоту и кислородъ:



Кислородныя кислоты сѣры.

81. Сѣра образуетъ 9 кислородныхъ кислотъ:

1. Сѣриоватистая кислота $H_2S_2O_3$.
2. Гидросѣристая кислота $H_2S_2O_4$.
3. Сѣристая кислота H_2SO_3 .
4. Сѣрная кислота H_2SO_4 .
5. Надсѣрная кислота $H_2S_2O_8$.
6. Дигіперсвая кислота $H_2S_3O_6$.
7. Тригіперсвая кислота $H_2S_3O_6$.
8. Тетрагіперсвая кислота $H_2S_4O_6$.
9. Пентагіперсвая кислота $H_2S_5O_6$.

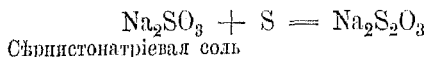
Укажемъ здѣсь, что изъ этихъ девяти кислотъ въ свободномъ состояніи получена одна сѣрная кислота; остальные известны только въ водныхъ растворахъ или въ видѣ солей. Оба атома водорода, въ каждой изъ этихъ кислотъ, могутъ замѣняться металлами; поэтому всѣ эти кислоты двуосновныя. Но возможны случаи замѣненія только одного атома водорода металломъ; получаемыя такимъ образомъ соли называются кислыми солями.

Различными способами, между прочимъ и при помощи криоскопій, найдено, что въ водныхъ растворахъ двуосновныхъ кислотъ AH_2 пмѣются главнымъ образомъ іоны H^+ и $(HA)'$, и только въ очень слабыхъ растворахъ іонъ (HA) распадается далѣе на іоны H^+ и A'' . Тѣмъ не менѣе, соли MA распадаются на іоны $2M^+ + A''$, хотя кислыя соли MHA образуютъ преимущественно іоны M^+ и HA' . Дальнѣйшее распаденіе HA' на іоны зависитъ не только отъ концентраціи растворовъ, но въ значительной степени и отъ вязкости кислотъ, такъ что при равныхъ концентраціяхъ іонъ HA' распадается далѣе на іоны легче у сильныхъ кислотъ, чѣмъ у слабыхъ.

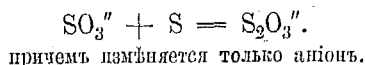
Сѣрноватистая кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

82. Эта кислота можетъ существовать только въ слабыхъ, водныхъ растворахъ, но и въ этомъ случаѣ она крайне непостоянна и скоро нацѣло разлагается. Соли ея прочны и получаются слѣдующими способами:

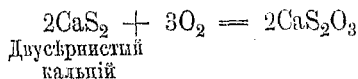
1. Кипяченіемъ соли сѣрнистой кислоты съ сѣрой:



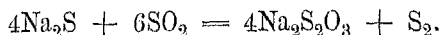
или



2. Окисленіемъ двусѣрнистыхъ металловъ на воздухѣ:

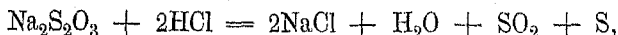


3. Дѣйствіемъ сѣрнистаго газа на растворъ сѣрнистаго металла:



Самая важная изъ солей этой кислоты — сѣрноватистонатріевая соль, извѣстная подъ названіемъ гипосульфита. Эта соль очень легко растворима въ водѣ; водный растворъ ея легко растворяетъ галогидныя соединенія серебра, чѣмъ и обуславливается его примѣненіе въ фотографіи (247). Окислители легко окисляютъ эту соль, чаще всего переводя ее въ соль сѣрной кислоты; такъ, напр., дѣйствуетъ марганцовокаліевая соль, азотная кислота, хлоръ и т. д.; на основаніи этого сѣрноватистонатріевую соль примѣняютъ въ качествѣ антихлора, т. е. для освобожденія различныхъ веществъ отъ послѣднихъ слѣдовъ хлора, напр., при бѣленіи, такъ какъ остающійся послѣ бѣленія хлоръ можетъ разрушительно дѣйствовать на ткани. Азотносеребряная соль осаждаетъ изъ раствора сѣрноватистонатріевой соли бѣлую сѣрноватистосеребряную соль; при нагреваніи осадокъ чернѣетъ, съ образованіемъ сѣрнистаго серебра Ag_2S .

Если къ разбавленному раствору сѣрноватистонатріевой соли прибавить слабой кислоты, происходитъ разложеніе по уравненію:



или въ іонахъ:



Возможно также, что ионы $H \cdot$ и HSO_3' сначала отчасти соединяются въ молекулы H_2SO_3 , которыя затѣмъ распадаются на H_2O , S и SO_2 .

Замѣчательно, что при этомъ разложеніи выдѣленіе сѣры въ слабыхъ растворахъ происходитъ не сразу, но только черезъ нѣсколько секундъ, а при большомъ разбавленіи даже черезъ нѣсколько минутъ. Прежде полагали, что сѣрниватистая кислота до исхода выдѣленія сѣры вовсе не разлагается, и что разложеніе наступаетъ только съ этого момента. Это, однако, не вѣрно; если къ разбавленному раствору соли сѣрниватистой кислоты прибавить эквивалентное количество разбавленной соляной кислоты и до начала выдѣленія сѣры вновь нейтрализовать щелочью, то черезъ нѣкоторое время все же сѣра выдѣляется; поэтому нужно допустить, что часть свободной сѣрниватистой кислоты сейчас же разлагается, но сѣра находится въ жидкости въ такомъ размельченномъ состояніи, что не сразу замѣтна для глаза и только спустя нѣкоторое время собирается въ болѣе крупныя, видимыя частицы ⁴⁾.

Гидросѣрнистая кислота $H_2S_2O_4$.

83. Уже въ восемнадцатомъ столѣтіи было замѣчено, что вингъ растворяется въ водномъ растворѣ сѣрнистаго ангидрида безъ выдѣленія водорода; *Шютценбергеръ* показалъ, что при этомъ образуется новая кислота. Соль этой кислоты получается при дѣйствіи цинка на растворъ кислой сѣрнисто-натріевой соли ($NaHSO_3$) или при электролизѣ этого раствора, причемъ выдѣляющійся водородъ дѣйствуетъ восстановительно.

⁴⁾ Образование $Na_2S_2O_3$ изъ $Na_2SO_3 + S$ отвѣчаетъ образованію сѣрной кислоты изъ сѣристой, съ замѣною атома кислорода атомомъ двуатомной сѣры.

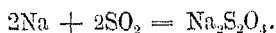
Если сѣристая кислота имѣетъ строеніе $SO_2 \begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ (см. ниже 90), то переходя ея въ сѣрную кислоту сводится къ замѣнѣ атома водорода воднымъ остаткомъ,

т. е. получается $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$; применяя эту схему къ образованію солей сѣрниватистой (тисѣрной) кислоты, получаемъ для нея строеніе $SO_2 \begin{matrix} \text{SH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ подтверждаемое различными реакціями. Сѣрниватистую кислоту можно такимъ образомъ раз-

сматривать, какъ сѣрную кислоту, въ которой одинъ атомъ кислорода въ водномъ остаткѣ замѣненъ атомомъ сѣры. Группа $SO_2(OH)$, остающаяся послѣ отнятія отъ сѣрниватистой кислоты группы SH или отъ сѣрной кислоты воднаго остатка, называется сульфогруппой и заключается въ полициановыхъ кислотахъ.

Для гидросульфитной кислоты и ея солей особенно характерна ихъ энергичная восстановительная способность. Изъ растворовъ хлорной ртути ($HgCl_2$), азотносеребряной соли ($AgNO_3$) и сѣрномѣдной соли ($CuSO_4$) онѣ выдѣляютъ соответствующіе металлы. Растворъ іода ею обезцвѣчивается (съ образованіемъ HJ). Растворъ сырой натріевой или кальціевой соли применяется въ красильномъ дѣлѣ при окрашиваніи въ синий цвѣтъ въ индигономъ кубѣ (восстановленіе синяго индиго въ бѣлое, см. «Орган. Химія» 399). Растворъ солей гидросульфитной кислоты легко окисляется свободнымъ кислородомъ, почему и применяется для опредѣленія раствореннаго въ водѣ кислорода.

Бертселль получилъ натріевую соль гидросульфитной кислоты въ твердомъ видѣ, отсаливая поваренной солью концентрированный водный растворъ, сухая соль на воздухѣ постоянна; она имѣла составъ $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, слѣдовательно формула кислоты $H_2S_2O_4$. Эта формула подтверждается прямымъ синтезомъ натріевой соли при дѣйствіи сухого сѣрнистаго ангидрида на натрій:



Сѣрнистая кислота H_2SO_3 .

84. Въ водномъ растворѣ SO_2 предпологается присутствіе сѣрнистой кислоты H_2SO_3 ; растворъ этотъ обладаетъ кислой реакціей, проводитъ электрическій токъ, съ основаніями образуетъ соли, при дѣйствіи нѣкоторыхъ металловъ, напр., магнія, выдѣляетъ водородъ. Водный растворъ сѣрнистаго ангидрида при обыкновенной температурѣ не слѣдуетъ закону *Генри* (9), что также указываетъ на соединеніе SO_2 съ растворителемъ. При болѣе высокой температурѣ, однако, это отклоненіе отъ закона *Генри* не имѣетъ мѣста, чѣмъ и объясняется возможностью кипяченіемъ удалить весь SO_2 изъ раствора. До сихъ поръ, однако, не удалось получить въ отдѣльности соединеніе состава H_2SO_3 (соли имѣютъ составъ M_2SO_3 и $MHSO_3$, гдѣ M —одноатомный металлъ). Кислые соли почти всея растворимы въ водѣ, изъ среднихъ солей только соли щелочныхъ металловъ. Кислая сѣрнистонатріевая соль находитъ примѣненіе въ органической химіи. Въ водномъ растворѣ соли сѣрнистой кислоты окисляются кислородомъ воздуха въ соли сѣрной кислоты. Замѣчательно, что присутствіе небольшихъ количествъ нѣкоторыхъ органическихъ веществъ, напр., 0.1% спирта, замѣтно замедляетъ окисленіе. Мы имѣемъ здѣсь, слѣдовательно, катализаторъ, замедляющій реакцію. Напротивъ того, слѣды сѣрномѣдной соли значительно ускоряютъ окисленіе.

Сѣрная кислота H_2SO_4 .

85. Сѣрная кислота самая важная изъ кислотъ сѣры; получается она различными способами. По **79**, SO_2 получается непосредственно изъ сѣры и кислорода; при раствореніи SO_2 въ водѣ образуется H_2SO_4 .

Сѣрная кислота можетъ быть получена изъ ея солей перегонкою съ фосфорной кислотой. Приаѣромъ образованія сѣрной кислоты при дѣйствіи кислорода на сѣрнистыя соединенія можетъ служить окисленіе воднаго раствора SO_2 воздухомъ и, наоборотъ, сѣрная кислота можетъ быть получена при дѣйствіи сѣры на нѣкоторыя кислородныя соединенія, напр., при кипяченіи крѣпкой азотной кислоты (HNO_3) съ сѣрой; сѣрнокалиевая соль образуется при нагреваніи сѣры съ селитрой (KNO_3).

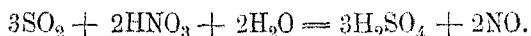
86. Технически сѣрная кислота въ настоящее время готовится двумя способами: 1) при помощи камернаго процесса и 2) по контактному способу.

Камерный процессъ основанъ на слѣдующихъ реакціяхъ: 1) окисленіе сѣрнистаго газа въ присутствіи воды при помощи азотной кислоты; 2) окисленіе образующихся низшихъ кислородныхъ соединеній азота кислородомъ воздуха; при этомъ отчасти образуется обратно азотная кислота, отчасти образуются другія степени окисленія азота, которыя вновь окисляютъ SO_2 въ сѣрную кислоту. Затѣмъ опять образуются низшіе окислы азота, которые снова окисляются кислородомъ воздуха и т. д. Согласно этому можно было бы, на первый взглядъ, при помощи опредѣленнаго количества азотной кислоты и кислорода воздуха переводить неограниченныя количества SO_2 въ сѣрную кислоту; на дѣлѣ это невозможно, такъ какъ нѣкоторая часть окисловъ азота восстанавливается сѣрнистымъ газомъ далѣе, до закиси азота или свободнаго азота, которые въ данныхъ условіяхъ не въ состояніи уже соединяться обратно съ кислородомъ.

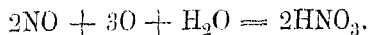
Изъ сказаннаго видно, что химическіе процессы, лежащіе въ основѣ камернаго способа производства сѣрной кислоты, весьма сложны; до сихъ поръ они еще не разъяснены во всѣхъ деталяхъ.

Главныя реакціи при камерномъ производствѣ слѣдующія.

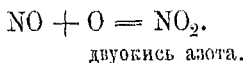
I. Въ присутствіи воды SO_2 окисляется азотной кислотой въ сѣрную кислоту:



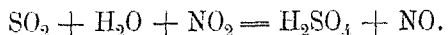
Образующаяся при этомъ окись азота NO кислородомъ воздуха и водою вновь окисляется въ азотную кислоту:



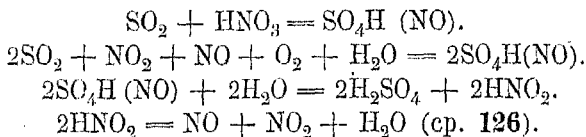
II. Окись азота можетъ присоединять кислородъ и по другой реакціи:



NO₂ также окисляетъ SO₂, возстановляясь обратно въ NO:



III. При реакціи SO₂ съ азотной кислотой, или SO₂, NO₂, кислорода и воды можетъ получаться кристаллическое, твердое соединеніе, нитрозиль-сѣрная кислота SO₂.OH(ONO) (камерные кристаллы), которая водою разлагается на NO + NO₂ и сѣрную кислоту:



На основаніи опытовъ *Луме*, особенно распространено мнѣніе, что образованіе сѣрной кислоты происходитъ главнымъ образомъ по III.

Камерный процессъ распадается на слѣдующія три главныя операціи:

- 1) Полученіе SO₂.
- 2) Окисленіе SO₂.
- 3) Сгущеніе полученной сѣрной кислоты.

1) Матеріаломъ для полученія SO₂ служитъ сѣра или пиритъ (сѣрный или желѣзный колчеданъ) FeS₂. Сѣра даетъ болѣе чистую кислоту, чѣмъ пиритъ, такъ какъ послѣдній всегда содержитъ мышьякъ, переходящій отчасти въ сѣрную кислоту.

Обжиганіе пирита и сжиганіе сѣры производится въ печахъ различной конструкціи. Всѣ эти печи устроены такимъ образомъ, что вмѣстѣ съ образовавшимся сѣринстымъ газомъ въ камеры вводится большой избытокъ воздуха; газы, получаемые при обжигѣ, передъ поступленіемъ въ Гловерову башню проходятъ черезъ каналъ, въ которомъ осаждаются твердыя частички (летучая пыль), увлекаемая газовой струей.

2) Окисленіе сѣрнистой кислоты происходитъ въ Гловеровой башнѣ *A*, свинцовыхъ камерахъ *B*, *B'*, *B''* и башнѣ *Гэй-Люссака C* (рис. 34).

Гловерова башня обшита свинцомъ, выложена внутри кислотоупорнымъ кирпичемъ и наполнена кусками кирпича и поверхъ ихъ слоемъ мелкихъ кусковъ кокса. На башнѣ помѣщается резервуаръ съ нитрозиль-сѣрною кислотой (см. стр. 142), поступающей изъ башни *Гэй-Люссака* и свинцовыхъ камеръ для ступенія въ Гловеровой башнѣ. Кислота эта стекаетъ по горизонтальной вращающейся трубкѣ на помѣщенный въ башнѣ коксъ.

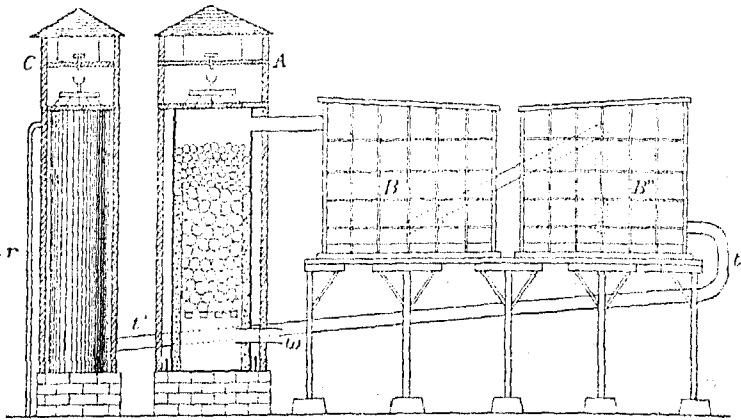
Свинцовыя камеры, числомъ 3 или 4, имѣютъ общую вмѣстимость отъ 4000 до 5000 куб. метровъ. Онѣ имѣютъ форму параллелепипеда приблизительно съ квадратнымъ сѣченіемъ. Длина ихъ или одинаковая, или же послѣдовательно уменьшается. Материаломъ для стѣнокъ камеръ служитъ свинець, въ качествѣ единственнаго изъ числа болѣе дешевыхъ металловъ, на который сѣрная кислота и другія вещества, служація для ея приготовления, мало дѣйствуютъ.

Камеры соединены между собою, съ башней *Гловера* и башней *Гэй-Люссака* свинцовыми трубами такимъ образомъ, что газы входятъ въ верхнюю часть камеры и выходятъ изъ ея нижней части, въ слѣдующей камерѣ, наоборотъ, входятъ въ нижней части и выходятъ въ верхней части. Кромѣ того въ обѣихъ первыхъ камерахъ, около трубъ, приводящихъ газы, и въ различныхъ другихъ мѣстахъ имѣются трубы, приводяція паръ изъ котловъ *DD*.

Башня *Гэй-Люссака* выложена также свинцовыми листами, но безъ внутренней облицовки кислотоупорнымъ камнемъ, какъ въ башнѣ *Гловера*, такъ какъ температура газовъ въ ней не высока. Обыкновенно башня *Гэй-Люссака* вся наполнена коксомъ. Надъ ней помѣщается резервуаръ съ сѣрною кислотой въ 60—62°B (88), поступающей въ него изъ Гловеровой башни.

Разсмотримъ теперь назначеніе этихъ трехъ главныхъ частей завода сѣрной кислоты — башни *Гловера*, камеръ и башни *Гэй-Люссака*.

Газы, поступающіе изъ обжигательной печи, состоятъ изъ смѣси SO_2 и воздуха, въ большемъ количествѣ, чѣмъ нужно для окисленія; они поступаютъ черезъ отверстіе *w* въ Гловерову башню *A*, съ температурой около 300°. Газовая струя поднимается по



Заводъ сѣрной кислоты (вертикальный разръзъ).

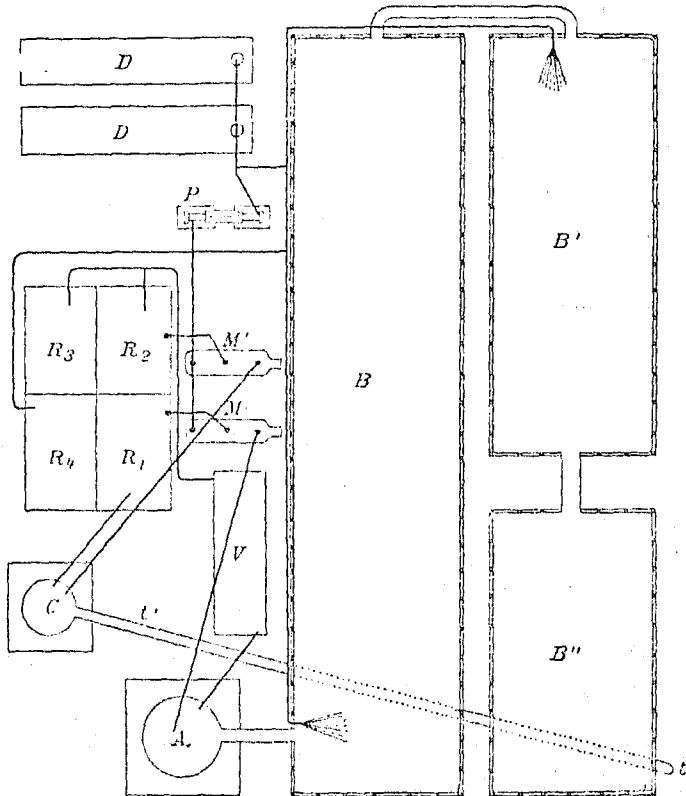


Рис. 34. Заводъ сѣрной кислоты (планъ).

башни, навстрѣчу смѣсь кислотъ, стекающей сверху внизъ; эта смѣсь состоитъ изъ образующейся въ башнѣ *Гей-Люссака* нитрозиль-сѣрной кислоты, получающейся въ камерахъ (камерная кислота), и небольшого количества азотной кислоты, прибавляемой для возмѣщенія окисловъ азота, теряемыхъ въ производствѣ. Назначеніе башни *Гловера* заключается въ выдѣленіи изъ кислотной смѣсь окисловъ азота, которые увлекаются горячими газами, идущими изъ обжигательной печи, такъ что кислота, стекающая внизу изъ башни, содержитъ лишь слѣды окисловъ азота (128). Далѣе, сѣрная кислота освобождается отъ части содержащейся въ ней воды, которая въ видѣ пара увлекается струей горячихъ газовъ, такъ что стекающая кислота имѣетъ крѣпость въ 60—62° Боме. Кромѣ того газы, проходя черезъ башню, охлаждаются до 60—80°, и изъ верхней части башни уже могутъ непосредственно поступать въ камеры. Въ общемъ, *Гловерова* башня даетъ количество кислоты, равное не менѣе $\frac{1}{10}$ части кислоты, образуемой въ камерахъ.

Изъ *Гловеровой* башни газовая смѣсь, состоящая, слѣдовательно, изъ окисловъ азота, воздуха, водяного пара и сѣрнистаго газа, поступаетъ въ первую камеру, въ которой, какъ и во второй камерѣ, происходятъ перечисленные выше реакціи. Третья камера служитъ главнымъ образомъ для охлажденія и сушенія газовъ до поступления въ башню *Гей-Люссака*; поэтому она и не снабжена трубой для впуска водяного пара.

Послѣ выхода изъ камеръ газы содержатъ азотистыя соединения, которыя для выгодности производства необходимо утилизировать. Назначеніе башни *Гей-Люссака* состоитъ въ томъ, чтобы удержать эти окислы азота раствореніемъ ихъ въ кислотѣ въ 62° Боме. Газы поступаютъ въ башню снизу черезъ трубу *h'* отдають окислы азота сѣрной кислотѣ, которою, какъ упомянуто выше, пропитанъ наполняющій башню коксъ, и выходятъ затѣмъ черезъ трубу *g* въ дымовую трубу, поддерживающую во всей системѣ сильную тягу.

3. Образующаяся въ камерахъ кислота содержитъ около 67% H_2SO_4 (53° Боме); въ такомъ видѣ она непосредственно применяется для полученія суперфосфата. Для другихъ цѣлей обыкновенно требуется кислота болѣе концентрированная. Обыкновенная продажная сѣрная кислота имѣетъ крѣпость въ 66° Б. (Боме) и содержитъ 96—98% H_2SO_4 ; она получается изъ камерной кислоты стуженіемъ, сначала въ свинцовыхъ чренахъ до 78% (60° Б.), затѣмъ въ платиновыхъ кубахъ.

Сырая продажная сѣрная кислота (называемая также англійской сѣрной кислотой или купороснымъ масломъ) содержитъ еще различныя примѣси, и окрашена обыкновенно въ буроватый цвѣтъ, влѣдствіе того, что при укупокѣ въ нее попадаетъ солома, которая затѣмъ обугливается. Кислоту эту можно очистить, разбавляя ее водою, причѣмъ осаждается бывшая въ растворѣ сѣрноспинцовая соль, послѣ чего прибавляютъ немного сѣрнистаго барія BaS ; образуется нерастворимая сѣрнибариевая соль $BaSO_4$ и H_2S , осаждающій послѣдніе слѣды свинца и мышьяка (163). Кислоту сливаютъ, сгущаютъ и въ заключеніе подвергаютъ перегонкѣ.

Контактный способъ производства. Выше было указано, что SO_2 непосредственно соединяется съ кислородомъ, съ образованіемъ SO_3 , и что эта реакція ускоряется каталитическимъ дѣйствіемъ платинированнаго азбеста. Эта простая реакція лежитъ въ основѣ контактнаго способа производства сѣрной кислоты; въ техникѣ кислородъ замѣняется воздухомъ. Производство распадается на четыре операціи: 1) приготовленіе смѣси сѣрнистаго газа и воздуха; 2) очищеніе этой газовой смѣси; 3) образованіе SO_3 ; 4) раствореніе SO_3 въ водѣ.

1. Газовая смѣсь готовится такъ же, какъ для камернаго процесса. Какъ будетъ объяснено ниже, кислородъ въ этой смѣси долженъ быть въ большемъ избыткѣ. По уравненію $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ на 2 объема SO_2 приходится 1 объемъ кислорода, въ техникѣ же на 2 объема SO_2 берутъ 3 объема O_2 (= 15 объемовъ воздуха).

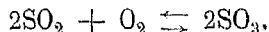
2. Контактная масса (платинированнѣй азбестъ) только тогда сохраняетъ долгое время свое дѣйствіе, когда газы абсолютно чисты, т. е. состоятъ исключительно изъ смѣси SO_2 и воздуха. Полное очищеніе газовъ представляло большія трудности, устраненныя работами *Кинтча*.

Прежде всего газъ слѣдуетъ вполне освободить отъ частичекъ пыли, легко покрывающихъ контактную массу и дѣлающихъ ее инертной.

Для опредѣленія чистоты газа отъ механической пыли его подвергаютъ „оптической пробѣ“, т. е. пропускаютъ его въ трубку, закрытую съ обонхъ концовъ стеклянными пластинками и судятъ объ его чистотѣ по совершенной прозрачности и отсутствію слѣдовъ тумана въ трубкѣ. Но и при удовлетворительныхъ результа-

тахъ оптической пробы катализаторъ легко утрачиваетъ свое дѣйствіе, если газы не вполне свободны отъ мышьяковистыхъ соединений; малѣйшіе слѣды ихъ оказываютъ вредное дѣйствіе на контактную массу. Присутствіе мышьяковистыхъ соединений въ газахъ обуславливается содержаніемъ мышьяка въ обжигаемыхъ шритахъ. *Книту* удалось достигнуть полного выдѣленія мышьяковистыхъ соединений продуваніемъ въ газовую смѣсь водяного пара.

3. Такъ какъ при высокой температурѣ SO_3 диссоциируетъ на SO_2 и O_2 , то образование его изъ этихъ двухъ газовъ представляетъ собою обратимую реакцію, по уравненію:



Если давленіе сѣрнистаго газа при равновѣсіи системы равно p_1 , давленіе кислорода p_2 и давленіе сѣрнаго ангидрида p_3 ; то по 51 имѣемъ уравненіе равновѣсія:

$$p_1^2 \cdot p_2 = K \cdot p_3^2,$$

гдѣ K постоянная равновѣсія.

Изъ этого уравненія слѣдуетъ, что количество образующагося SO_3 увеличивается при избыткѣ SO_2 или O_2 ; т. е. что при увеличеніи p_1 или p_2 , увеличивается и p_3 ; а такъ какъ для выгоды производства необходимо требуется перевести возможно большее количество SO_2 въ SO_3 , то это достигается на практикѣ введеніемъ въ реакцію избытка кислорода (см. выше 1).

Равновѣсіе зависитъ и отъ давленія; при увеличеніи его въ n разъ получаемъ:

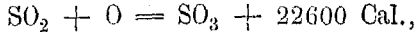
$$(np_1)^2 \cdot np_2 = K \cdot n^2 p_3^2 \text{ или } np_1^2 \cdot p_2 = Kp_3^2,$$

слѣдовательно, при увеличеніи давленія ($n > 1$) увеличивается p_3 , т. е. и образованіе SO_3 (см. 102, 5). Это условіе въ технику не можетъ быть выполнено, такъ какъ примѣненіе приборовъ съ высокимъ давленіемъ значительно усложняетъ производство.

Наконецъ упомянемъ о вліяніи температуры. Соединеніе сѣрнистаго газа съ кислородомъ легко происходитъ при 400° при этой температурѣ въ системѣ $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ преобладаетъ реакція справа на лѣво. При дальтѣйшемъ повышеніи температуры количество сѣрнаго ангидрида въ системѣ сначала медленно, между 600 и 800° быстро убываетъ, а при температурѣ около 1000° диссоціація сѣрнаго ангидрида уже полная, т. е. образованіе его прекращается. Эти температуры опредѣлены для смѣси SO_2 съ такимъ

количеством воздуха, что отношение $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ равно 2 : 3 при нормальном давлении.

Для возможно полного соединения сернистого газа с кислородом слѣдует поддерживать въ приборѣ температуру около 400° ; но такъ какъ теплота образования SO_3 довольно значительна:



приборы приходится охлаждать; безъ охлаждения температура само собою поднималась бы выше 400° . Это удобнѣе всего производить при помощи той же смеси сернистого газа и воздуха; охлаждая снаружи приборъ, она сама нагревается до требуемой температуры.

Устройство прибора слѣдующее (рис. 35): въ трубках *ab* помещается платинированный азбестъ на ситчатыхъ пластинкахъ, какъ видно въ средней трубкѣ. Очищенные газы проходятъ сначала снаружи вдоль трубъ, нагреваются такимъ образомъ теплотою реакціи въ трубкахъ, и затѣмъ уже поступаютъ въ самыя трубы, въ которыхъ происходитъ реакція образования серниго ангидрида. Температура регулируется замедленіемъ или ускореніемъ струи газовъ.

До начала реакціи приборъ нагревается до 400° .

4. При смѣшеніи серниго ангидрида съ водою происходитъ весьма бурная реакція. Полученіе серной кислоты изъ серниго ангидрида представляетъ нѣкоторыя затрудненія, такъ какъ сернистый ангидридъ при раствореніи въ водѣ или слабой серной кислотѣ сильно дымитъ. Полное и быстрое раствореніе его достигается только при помощи 97—98%-ной серной кислоты, которая затѣмъ, послѣ растворенія ангидрида, превращается быстрымъ прибавленіемъ воды въ серную кислоту требуемой концентрации.

Рис. 35. Приборъ для получения серной кислоты по контактному способу.

Это зависитъ отъ двухъ причинъ: во-первыхъ, слѣды воды переводятъ сернистый ангидридъ въ азбестообразное видоизмѣненіе (79), трудно растворимое въ слабой серной кислотѣ, и во-вторыхъ, при концентраціи въ 97—98% H_2SO_4 система $x\text{SO}_3 + y\text{H}_2\text{O}$ представляетъ минимумъ упругости пара.

87. Физическія свойства. Чистый гидратъ H_2SO_4 представляет собою при обыкновенной температурѣ маслянистую жидкость, затвердѣвающую при низкой температурѣ и плавящуюся при $+ 10.0^\circ$. Удѣльный вѣсъ этого гидрата въ жидкомъ состояніи 1.8372 при 15° .

Химическія свойства. Крѣпкая сѣрная кислота, получаемая посредствомъ перегонки, не представляет собою чистаго гидрата H_2SO_4 , но содержитъ около 1.5% воды. Для полученія гидрата H_2SO_4 , къ перегнанной кислотѣ прибавляютъ соответственное количество сѣрнаго ангидрида. При нагреваніи этого гидрата уже при 30° начинаютъ выдѣляться пары сѣрнаго ангидрида. Выдѣленіе паровъ сѣрнаго ангидрида при нагреваніи продолжается до тѣхъ поръ, пока будетъ температура кипѣнія, равная 338° ; при этой температурѣ перегоняется кислота съ 1.5%-ами воды, удѣльнаго вѣса 1.842 при 15° , т. е. удѣльный вѣсъ этой кислоты выше удѣльнаго вѣса чистаго гидрата. При нагреваніи паровъ сѣрной кислоты выше температуры кипѣнія начинается диссоціація ихъ на ангидридъ и воду, оканчивающаяся при 450° , такъ какъ при этой температурѣ плотность пара оказывается равною 25.1, между тѣмъ какъ теоретическая плотность пара смѣси $SO_3 + H_2O$ равна 24.5.

Смѣшеніе сѣрной кислоты съ водою сопровождается обильнымъ выдѣленіемъ тепла; поэтому его нужно производить съ большой осторожностью, вливая кислоту тонкой струей въ воду, при постоянномъ перемѣшиваніи. При смѣшеніи въ обратномъ порядкѣ, т. е. при вливаніи воды въ кислоту, стеклянный сосудъ отъ обильнаго выдѣленія тепла можетъ лопнуть. Характерно, что при смѣшеніи крѣпкой сѣрной кислоты въ извѣстныхъ пропорціяхъ со льдомъ или снегомъ наблюдается значительное пониженіе температуры.

При смѣшеніи сѣрной кислоты съ водою происходитъ сокращеніе объема, т. е. объемъ разбавленной кислоты меньше суммы объемовъ кислоты и воды въ отдѣльности.

Съ водою сѣрная кислота образуетъ нѣсколько гидратовъ. Смѣсь 1 молекулы H_2SO_4 съ 1 молекулой воды застываетъ при охлажденіи; образовавшійся гидратъ плавится при 7.5° и имѣетъ составъ $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Кроме того извѣстны и другіе гидраты (237).

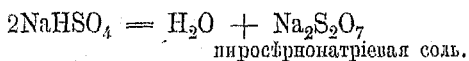
Сѣрная кислота представляет собою сильную двусосновную кислоту; при сравнительно слабомъ разбавленіи ($1/10$ —нормальная кислота, ср. 93) она уже почти нацѣло распадается на іоны H^+ и

HNO_3 (81). Она дѣйствуетъ на многіе металлы съ выдѣленіемъ водорода. Какъ уже было упомянуто, этой реакціей пользуются для полученія водорода, но кислота въ этомъ случаѣ должна быть разбавленная, такъ какъ при слишкомъ крѣпкой кислотѣ (или при нагреваніи) выдѣляющійся водородъ отчасти возстановляетъ сѣрную кислоту въ сѣрководородъ. При пропусканіи водорода въ горячую сѣрную кислоту образуется сѣрнистый газъ. На этомъ основано полученіе его дѣйствіемъ мѣди на нагрѣтую крѣпкую сѣрную кислоту (78). Подобно мѣди относятся ртуть, серебро, висмутъ и нѣкоторые другіе металлы. На платину и золото сѣрная кислота не дѣйствуетъ. Бумагу, полотно, платье и т. п. сѣрная кислота разѣдаетъ; вообще, на большинство органическихъ веществъ она дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ и обугливаетъ ихъ. Это основано съ одной стороны на большомъ сродствѣ сѣрной кислоты къ водѣ, причемъ она не только отнимаетъ воду, но и выдѣляетъ элементы воды изъ органическихъ веществъ съ образованіемъ воды; съ другой стороны сѣрная кислота окисляетъ органическія вещества, возстановляясь до сѣрнистаго газа.

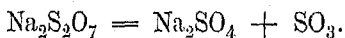
Для открытія свободной сѣрной кислоты, напр., въ уксуcѣ, жидкость выпариваютъ въ присутствіи небольшого количества сахара на водяной банѣ. Свободная сѣрная кислота при выпариваніи обугливаетъ сахаръ.

Большая часть солей сѣрной кислоты растворимы въ водѣ; нерастворимы только соли барія, стронція и свинца; сѣрнокальціевая соль или гипсъ мало растворимъ. Образование сѣрнобаріевой соли BaSO_4 служитъ качественной реакціей на сѣрную кислоту, или вѣрнѣе на іонъ SO_4 .

Соли сѣрной кислоты въ общемъ очень прочны, напр., ихъ можно нагревать безъ разложенія до высокиxъ температуръ. Кислые соли при нагреваніи теряютъ сначала воду, переходя въ соли широсѣрной кислоты:



которые при дальнѣйшемъ нагреваніи выдѣляютъ SO_3 , съ образованіемъ среднихъ солей:



88. Примѣненіе. Сѣрная кислота, называемая также купороснымъ масломъ, имѣетъ большое примѣненіе. Она служитъ

для приготовления почти всѣхъ другихъ минеральныхъ кислотъ изъ ихъ солей, примѣняется въ огромныхъ количествахъ въ производствѣ соды по способу *Левина* и почти во всѣхъ отрасляхъ химической промышленности. Въ лабораторіяхъ ее между прочимъ примѣняютъ для сушенія, помещая влажныя вещества надъ чашкой съ крѣпкой сѣрной кислотой; служащіе для этого приборы называются эксикаторами.

Опредѣленіе крѣпости сѣрной кислоты производится обыкновенно по удѣльному вѣсу, который легко и быстро опредѣляется посредствомъ ареометра. Имѣются готовые таблицы, показывающія процентное содержаніе H_2SO_4 или SO_3 , при данномъ удѣльномъ вѣсѣ и температурѣ кислоты. Химикъ *Боме* во второй половинѣ восемнадцатаго вѣка предложилъ ареометръ съ произвольной шкалой, нулевая точка котораго отвѣчаетъ чистой водѣ; десятое дѣленіе на шкалѣ отвѣчаетъ 10⁰/₀-ному раствору поваренной соли, затѣмъ дѣленія нанесены далѣе на тѣхъ же разстояніяхъ. 100⁰/₀-ной H_2SO_4 отвѣчаетъ дѣленіе 66.6. Въ промышленности крѣпость сѣрной кислоты до сихъ поръ выражается въ градусахъ *Боме*.

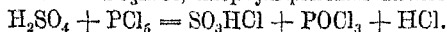
Дымящая сѣрная кислота.

89. Дымящей сѣрной кислотой называется растворъ сѣрнаго ангидрида въ крѣпкой сѣрной кислотѣ.

Она представляетъ собою густую маслянистую жидкость, сильно дымящую, на воздухѣ съ выдѣленіемъ паровъ сѣрнаго ангидрида. Удѣльный вѣсъ ея отъ 1.85 до 1.90. При охлажденіи выдѣляется пиросѣрная кислота $H_2S_2O_7(H_2SO_4 + SO_3)$, извѣстная въ видѣ солей (см. выше). Она образуетъ большіе, безцвѣтные кристаллы, плавящіеся при 35°. Пиросѣрная кислота диссоциируетъ уже при обыкновенной температурѣ, а при слабomъ нагреваніи разлагается нацѣло на сѣрную кислоту и сѣрный ангидридъ. Кромѣ пиросѣрной кислоты извѣстны и нѣкоторые другія соединенія сѣрнаго ангидрида съ водою.

Хлорангидриды ¹⁾ сѣрной кислоты.

90. При дѣйствіи пятихлористаго фосфора на сѣрную кислоту получается соединеніе состава SO_2HCl , хлорсульфоная кислота:

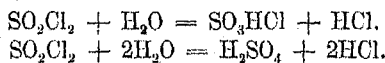


¹⁾ Кислоты, содержащія вмѣстѣ одного или нѣсколькихъ водныхъ остатковъ соответственное количество атомовъ хлора или вообще галогеновъ, называются об-

Хлорсульфоновая кислота можетъ быть также получена непосредственнымъ соединеніемъ SO_2 и HCl ; она представляетъ собою безцвѣтную, жидкость, сильно дымящую на воздухѣ, удѣльнаго вѣса 1.766 при 18° , съ температурой кипѣнія 158° . При смѣшеніи съ водою она немедленно разлагается, съ образованіемъ соляной и сѣрной кислотъ:



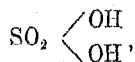
Соединеніе SO_2Cl_2 , хлористый сульфуриль, получается при непосредственномъ соединеніи SO_2 и Cl_2 ; проше всего насыщеніемъ камфоры сѣрнистымъ газомъ (который легко въ ней растворяется) и затѣмъ пропусканіемъ хлора, причемъ камфора остается безъ измѣненія. Хлористый сульфуриль—безцвѣтная жидкость, кипящая при 69.1° , обладающая вѣдкимъ запахомъ и сильно дымящая на воздухѣ; уд. вѣсъ ея при $20^\circ = 1.6674$. При дѣйствіи небольшого количества воды образуетъ хлорсульфоновую кислоту и хлористый водородъ, съ избыткомъ воды—сѣрную и соляную кислоты:



Эти разложенія хлористаго сульфуріля можно наглядно представить слѣдующимъ образомъ:



Слѣдовательно, на мѣсто обоихъ атомовъ хлора становится двѣ группы OH (гидроксиль). По аналогіи съ органическими соединеніями, можно принять, что сѣрная кислота содержитъ двѣ гидроксильныя группы. На этомъ основаніи взаимную связь атомовъ въ молекулѣ сѣрной кислоты можно изобразить схематически слѣдующей структурной или конституціонной формулой:



въ которой группа SO_2 (сульфуриль) соединена съ двумя гидроксильными. Сѣриовалентная кислота, на основаніи свойствъ ея солей и нѣкоторыхъ органическихъ сѣринистыхъ соединеній, имѣетъ строеніе $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \langle \text{SH} \\ \text{OH} \end{array}$, т. е. представляетъ собою сѣрную кислоту, въ которой одинъ атомъ кислорода въ водномъ остаткѣ замѣщенъ сѣрою.

Фтористый сульфуриль SO_2F_2 получается при непосредственномъ соединеніи SO_2 и F_2 ; обладаетъ той же поразительной прочностью, какъ и SF_6 (75). Это безцвѣтный газъ, безъ запаха, сгущающійся при -52° , затвер-

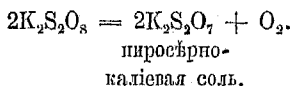
вающимъ именемъ галогидангидридовъ, или специально хлорангидридами, бромангидридами и т. д. Водою они разлагаются обратно на кислородную кислоту и галогеноводородъ. Хлористый сульфуриль и хлорсульфоновая кислота—спеціальныя названія для хлорангидридовъ сѣрной кислоты. Шер,

дѣвлющей при—120°. Съ водою можетъ быть нагрѣтъ безъ разложенія въ запаянной трубкѣ до 150°; щелочи дѣйствуютъ на него медленно; натрій въ немъ плавится, не теряя металлическаго блеска.

Надсѣрная кислота $H_2S_2O_8$.

91. Калиевая соль этой кислоты $K_2S_2O_8$ получается при электролизѣ насыщеннаго на холоду раствора сѣрнокалиевой соли, въ сѣрной кислотѣ удѣльнаго вѣса 1.3, причеыъ образуется кислая сѣрнокалиевая соль $KHSO_4$. Въ этомъ растворѣ имѣются іоны H^+ и KSO_4' ; послѣдніе выдѣляются на анодѣ и соединяются между собою съ образованіемъ соли $K_2S_2O_8$; она трудно растворима и осаждается въ видѣ бѣлой кристаллической массы. Это соединеніе двухъ іоновъ KSO_4' происходитъ только при значительной концентрации ихъ на анодѣ; въ противномъ случаѣ имѣются мѣсто побочныя реакціи, напр., KSO_4' съ водою образуетъ $2KHSO_4$ и $2OH$, распадающіяся на H_2O и O . Для полученія на анодѣ большой концентрации іоновъ KSO_4' его дѣвлютъ очень малымъ, вслѣдствіе чего здѣсь получается большая плотность тока, т. е. черезъ малую поверхность анода проходитъ большое количество электричества.

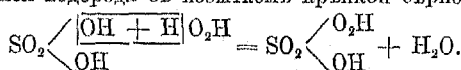
Надсѣрнокалиевая соль разлагается уже при 100° по уравненію;



Баріевая соль надсѣрной кислоты въ водѣ растворима, какъ и большая часть другихъ извѣстныхъ солей надсѣрной кислоты.

Растворъ надсѣрнокалиевой соли въ сѣрной кислотѣ называется кислотою Баро. Онъ содержитъ, по всей вѣроятности, кислоту состава $H_2SO_5 =$

$= SO_2 \left\langle \begin{array}{l} OH \\ O_2H \end{array} \right.$ такъ какъ растворъ съ тѣми же свойствами получается при смѣшеніи перекиси водорода съ избыткомъ вѣрнкой сѣрной кислоты:



Кислота же обладаетъ сильными окислительными свойствами; изъ іодистаго калия выдѣляетъ іодъ, окисляетъ SO_2 , соли закиси желѣза въ соли окиси желѣза, изъ растворовъ солей серебра, мѣди, марганца, кобальта и никкеля выдѣляетъ высшіе окислы этихъ металловъ. Но съ другой стороны она не обезцвѣчиваетъ раствора марганцовокалиевой соли, и не окисляетъ растворовъ хромовой и титановой кислотъ, чѣмъ и отличается отъ перекиси водорода, съ которою сходна въ остальныхъ свойствахъ.

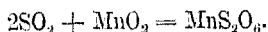
¹⁾ $SO_2 \left\langle \begin{array}{l} O_2H \\ OH \end{array} \right.$ образуется присоединеніемъ воды къ надсѣрной кислотѣ:

$HO \cdot SO_2 \cdot OO \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O = HO \cdot SO_2 \cdot OH + HO_2SO_2OH.$
надсѣрная к.сѣрная к.

Политіоновія кислоти.

92. Названіе политіоновыхъ кислотъ дается четырьмя кислотамъ общей формулы $H_2S_nO_6$, гдѣ число атомовъ сѣры $n=2, 3, 4$ и 5 , чѣмъ и опредѣляется названіе отдѣльныхъ кислотъ.

Дитіоновая кислота $H_2S_2O_6$. Марганцовая соль этой кислоты образуется при пропусканіи SO_2 въ воду, взбалтываемую съ мелкимъ порошкомъ перекиси марганца.



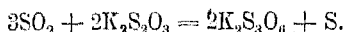
Одновременно образуется немного сѣрной кислоты. Въ жидкости прибавляется баритовая вода, причемъ сѣрная кислота осаждается въ видѣ $BaSO_4$ и марганцовая соль дитіоновой кислоты переходитъ въ баріевую, съ образованіемъ нерастворимой закиси марганца:



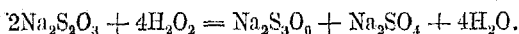
Изъ баріевой соли дѣйствіемъ сѣрной кислоты получается свободная дитіоновая кислота. Растворъ можетъ быть сгущенъ въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой, до удѣльнаго вѣса 1.347; при дальнѣйшемъ сгущеніи или при нагреваніи наступаетъ разложеніе:



Тритіоновая кислота $H_2S_3O_6$. Калиевая соль тритіоновой кислоты получается при насыщеніи сѣрнистымъ газомъ раствора сѣрноватистокалиевой соли:



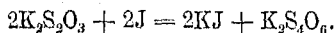
Натріевая соль получается также при дѣйствіи перекиси водорода на растворъ сѣрноватистонатріевой соли:



Свободная кислота непостоянна. Она разлагается въ слабomъ растворѣ уже при обыкновенной температурѣ, распадаясь на сѣру, SO_2 и H_2SO_4 :



Тетратіоновая кислота. Ея соли образуются при дѣйствіи іода на растворъ солей сѣрноватистой кислоты:



Свободная кислота можетъ быть получена дѣйствіемъ сѣрной кислоты на баріевую соль въ водномъ растворѣ; въ разбавленныхъ растворахъ кислота довольно постоянна, въ концентрированныхъ растворахъ разлагается на сѣру, SO_2 и H_2SO_4 .

Пентатіоновая кислота. При смѣшеніи растворовъ сѣрнистаго газа и сѣроводорода происходитъ главнымъ образомъ взаимное окисленіе и восстановленіе этихъ соединеній съ выдѣленіемъ сѣры (78). Реакція, однако, гораздо сложнѣе, такъ какъ одновременно образуются политіоновыя кислоты,

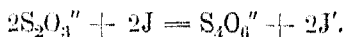
въ томъ числѣ и пентаціоновал. Слѣсь $H_2S_4O_7$ и SO_2aq называется растворомъ *Ваккерродери*. Известны нѣкоторые хорошо кристаллизующіея соли пентаціоновой кислоты ⁴⁾.

Примѣненіе сѣрноватистонатріевой соли въ объемномъ анализѣ. Иодометрія.

93. При прибавленіи раствора сѣрноватистонатріевой соли къ раствору іода интенсивное коричневое окрашиваніе іода исчезаетъ, вследствие образованія безцвѣтныхъ іодистаго натрія и тетраціоновонатріевой соли:

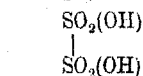


или въ іонахъ:

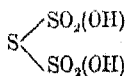


Исчезновеніе окрашиванія іода сводится такимъ образомъ къ переходу молекулъ іода въ іоны, на счетъ двухъ отрицательныхъ зарядовъ $2S_2O_3''$. На этомъ основанъ способъ опредѣленія количества свободнаго іода въ растворѣ. Растворъ $Na_2S_2O_3$, концентраціи (титръ) котораго извѣстна, приливаютъ осторожно и медленно по каплямъ изъ пипетки (рис. 36) къ точно опредѣленному объему раствора іода. Цвѣтъ жидкости постепенно блѣднѣетъ, и наконецъ наступаетъ моментъ, когда жидкость такъ слабо окрашена, что прибавленіе одной капли раствора производитъ уже полное обезцвѣчиваніе; этотъ переходъ цвѣта можетъ быть опредѣленъ съ большою точностью. Свободнаго іода теперь съ жидкости не имѣется. По данному уравненію на каждый атомъ іода расходуется одна молекула сѣрноватистонатріевой соли; поэтому по израсходо-

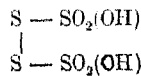
⁴⁾ Что касается строенія полиціоновыхъ кислотъ, то всѣ онѣ заключаютъ въ себѣ двѣ сульфо-группы $SO_2(OH)$ (см. выше), соединенныя между собою или непосредственно, или при помощи одного или нѣсколькихъ атомовъ двуатомной сѣры. Формулы для нихъ получаются такимъ образомъ слѣдующія:



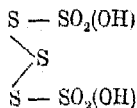
Дитіоновал кислота.



Тритіоновал кислота.



Тетраціоновал кислота.



Пентаціоновал кислота.

Пер.

ванному количеству сѣрноватистонатріевой соли легко можно вычислить количество іода, бывшаго въ растворѣ.

Для упрощенія вычисленій при такомъ опредѣленіи (титрованіе) растворъ сѣрноватистонатріевой соли готовятъ такой

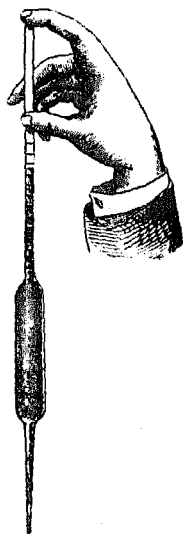


Рис. 36. Пипетка.

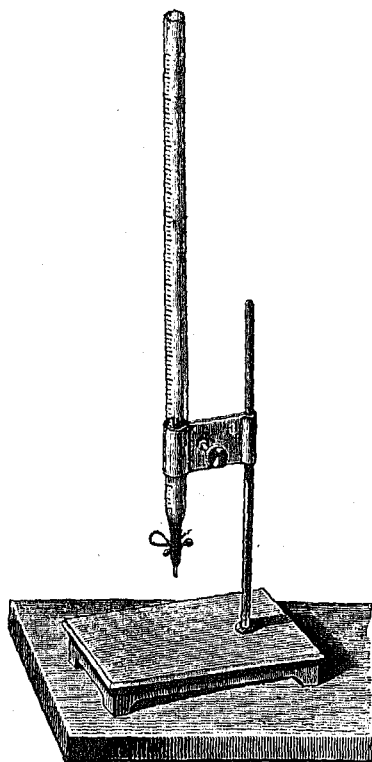


Рис. 37. Бюретка.

крѣпости, чтобы опредѣленный объемъ его отвѣчалъ одному эквиваленту іода (127 грм.), т. е. обезцвѣчивалъ это количество іода въ растворѣ.

Нормальнымъ растворомъ называется растворъ одного граммъ-эквивалента (23) вещества въ одномъ литрѣ. Часто пользуются растворами въ извѣстное число разъ крѣпче или слабѣе нормальныхъ, напр., $\frac{1}{2}$ -нормальнымъ, $\frac{1}{10}$ -нормальнымъ (десятичнымъ) или двунормальнымъ, трехнормальнымъ и т. д. Нормальный растворъ соляной кислоты содержитъ въ литрѣ 36.5 грм. HCl; нормальный растворъ сѣрной кислоты—49 грм. H₂SO₄ (= $\frac{1}{2}$ граммъ-молекулы)-

нормальный растворъ іода—127 грм. іода въ литрѣ. Для приготовленія нормальнаго раствора точно отвѣшиваются 1 граммъ-эквивалентъ вещества и растворяютъ его въ такомъ количествѣ воды, чтобы объемъ раствора составлялъ ровно одинъ литръ. На практикѣ, однако, это не всегда возможно, напр., если данное вещество не вполне чисто, содержитъ постороннія примѣси и т. д. Въ такихъ случаяхъ прибѣгаютъ къ опредѣленію титра косвеннымъ путемъ, о чемъ подробнѣе говорится въ аналитической химіи.

Для опредѣленія израсходованнаго объема титрованнаго раствора пользуются бюреткой (рис. 37), т. е. стеклянной трубкой, раздѣленной на $\frac{1}{10}$ куб. сант. и закрытой снизу стекляннымъ крапомъ или каучуковой трубкой съ зажимомъ.

Примѣръ: На 50 куб. сант. іоднаго раствора, кубность котораго требуется опредѣнить, израсходовано для обезцвѣчиванія 27.30 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли. Опредѣлить, сколько граммовъ іода содержится въ литрѣ этого раствора?

1000 куб. сант. $\frac{1}{10}$ -нормальнаго раствора сѣрноватистонатріевой соли обезцвѣчиваютъ $\frac{1}{10}$ -граммъ-эквивалента іода (= 12.7 гр.); 27.3 куб. сант. обезцвѣчиваютъ $27.3 \times \frac{12.7}{1000}$ грм. іода. Это количество содержится въ 50 куб. сант. изслѣдуемаго іоднаго раствора; слѣдовательно, 1 литръ его содержитъ $20 \times 27.3 \times 10^3 = 6.8842$ грм. іода.

При помощи сѣрноватистонатріевой соли можно опредѣлять количества различныхъ другихъ веществъ, выделяющихъ іодъ изъ іодистаго калия, напр., количества хлора и брома, выделяющихъ изъ раствора іодистаго калия эквивалентныя количества іода.

С е л е н ь.

94. Селенъ былъ открытъ въ 1817 г. *Berzeliusom*; названіе свое онъ получилъ отъ греческаго слова *σελήνη* (луна), такъ какъ онъ оказался весьма сходнымъ съ открытымъ незадолго до того элементомъ теллуромъ (*tellus* — земля). Селенъ въ природѣ довольно распространенъ, но встрѣчается въ очень малыхъ количествахъ; содержится въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ минералахъ и въ шрифтѣ. Въ производствѣ сѣрной кислоты изъ пирита селенъ скопляется въ свинцовыхъ камерахъ въ видѣ красной илистой массы, селеноваго шлама, изъ котораго его большею частью и получаютъ.

Для этого селеновый осадокъ нагреваютъ съ азотной кислотой, окисляющей его въ селеновую кислоту H_2SeO_4 ; полученный растворъ клинтится съ

содяной кислотой, причемъ съ выдѣленіемъ хлора образуется селенистая кислота H_2SeO_3 , которая затѣмъ восстанавливается сѣрнистымъ газомъ въ свободный селенъ, выдѣляющійся въ видѣ красныхъ аморфныхъ хлопьевъ.

Селенъ во многихъ отношеніяхъ сходенъ съ сѣрой; такъ, напр., онъ встрѣчается въ нѣсколькихъ аллотропическихъ видоизмѣненіяхъ. Известно красное аморфное видоизмѣненіе, растворимое въ сѣрнистомъ углеродѣ; изъ этого раствора селенъ выдѣляется въ видѣ второго видоизмѣненія въ темнокрасныхъ прозрачныхъ кристаллахъ съ темп. плавленія 170° — 180° ; далѣе селенъ образуетъ металлическое видоизмѣненіе, съ темп. плавленія 217° . Это видоизмѣненіе образуется при нагреваніи аморфнаго селена до 97° , съ выдѣленіемъ тепла или же при быстромъ охлажденіи сплавленнаго селена до 210° , и поддерживаніи нѣкоторое время этой температуры; полученный такимъ образомъ селенъ имѣетъ металлическій блескъ, нерастворимъ въ сѣроуглеродѣ и проводитъ электрической токъ. Электропроводность металлическаго селена находится въ зависимости отъ интенсивности освѣщенія.

Температура кипѣнія селена 680° . Подобно тому, какъ у сѣры, плотность пара селена уменьшается при повышеніи температуры, и около 1400° она становится постоянной. При этой температурѣ плотность пара его равна 81.5 ($0 = 16$), что отвѣчаетъ молекулярному вѣсу 163.0. Такъ какъ по плотности пара соединеній селена атомный вѣсъ его 78.9, то молекулярный вѣсъ свободного селена отвѣчаетъ формулѣ Se_2 .

Селенистый водородъ H_2Se можетъ быть полученъ непосредственно изъ элементовъ, соединяющихся между собою при 400° ; его можно получать и подобно сѣрнистому водороду, разложеніемъ селенистаго желѣза соляной кислотой. При высокой температурѣ селенистый водородъ диссоциируетъ на элементы. Онъ обладаетъ весьма слабыми кислотными свойствами и болѣе ядовитъ, чѣмъ H_2S . Тяжелые металлы при дѣйствіи H_2Se осаждаются изъ растворовъ въ видѣ селенистыхъ металловъ.

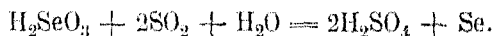
Водный растворъ H_2Se при стоянціи мутится съ выдѣленіемъ Se.

Изъ галогидныхъ соединеній селена извѣстны два, Se_2Cl_2 и $SeCl_4$; послѣднее прочіе соответственнаго соединенія сѣры SCl_4 (75). Четыреххлористый селенъ $SeCl_4$ — твердое вещество, возгоняющееся безъ разложенія; начало диссоціаціи его при 200° .

Селенистый ангидридъ SeO_2 — единственный извѣстный окисель селена; образуется при сжиганіи селена на воздухѣ, при-

чемъ распространяется крайне неприятный запахъ: онъ принадлежитъ не самому SeO_2 , но объясняется образованиемъ другого кислороднаго соединенія селена, до сихъ поръ не выдѣленнаго. SeO_2 представляетъ собою длинныя бѣлыя иголки, возгорающіяся при 310° .

Селенистый ангидридъ при раствореніи въ водѣ образуетъ селенистую кислоту H_2SeO_3 , которая (въ противоположность H_2SO_3) можетъ быть выдѣлена въ свободномъ состояніи, она кристаллизуется въ большихъ, безцвѣтныхъ призмахъ; при нагреваніи разлагается на H_2O и SeO_2 . При дѣйствіи SO_2 или хлористаго олова она восстанавливается до свободного селена, выдѣляющагося въ видѣ красныхъ хлопьевъ:



Сѣроводородъ осаждаетъ изъ раствора селенистой кислоты сѣрнистый селень SeS , нерастворимый въ сѣрномъ аммоніи.

При пропусканіи хлора въ растворъ селенистой кислоты или при дѣйствіи брома образуется H_2SeO_4 , селеновая кислота, въ чистомъ состояніи твердое, кристаллическое вещество, плавящееся при 58° ; 95%-ный растворъ представляетъ собою маслянистую жидкость, по наружному виду напоминающую собою крѣпкую сѣрную кислоту. Баріевая соль селеновой кислоты, подобно баріевой соли сѣрной кислоты, нерастворима. При кипяченіи съ соляной кислотой селеновая кислота восстанавливается съ выдѣленіемъ хлора до селенистой кислоты.

Теллу р ь.

95. Теллуръ встрѣчается очень рѣдко, главнымъ образомъ въ самородномъ состояніи или въ соединеніи съ золотомъ или серебромъ въ видѣ писменной руды (теллуристаго золота), преимущественно въ Семигаліи и на Алтаѣ. Въ аморфномъ состояніи теллуръ представляетъ собою черный порошокъ; послѣ сплавленія онъ серебристобѣлаго цвѣта, съ металлическимъ блескомъ, хорошо проводитъ тепло и электричество. Плотность пара теллура уменьшается съ повышеніемъ температуры; начиная съ 1400° она становится постоянной, и отвѣчаетъ тогда формулѣ Te_2 .

Теллуристый водородъ, TeH_2 , получается при дѣйствіи соляной кислоты на теллуристый цинкъ ZnTe . Онъ очень ядовитъ и легко диссоциируется; изъ растворовъ солей тяжелыхъ металловъ онъ выдѣляетъ теллуристые металлы.

Теллуристый ангидридъ, TeO_2 , образуется при горѣніи теллура на воздухѣ; трудно растворимъ въ водѣ.

Теллуристая кислота, H_2TeO_3 , получается растворением теллура на азотной кислотѣ, мало растворима въ водѣ и разлагается при нагреваніи на TeO_2 и H_2O .

Теллуровая кислота, H_2TeO_4 , получается сдѣланіемъ Te или TeO_2 съ содой и селитрой, и выдѣленіемъ ея изъ полученной соли. Изъ воднаго раствора кристаллизуется соединеніе $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$, теряющее при 100° кристаллизационную воду; свободная теллуровая кислота H_2TeO_4 , приготовленная такимъ образомъ, представляетъ собою бѣлый порошокъ, трудно растворимый въ холодной водѣ. Теллуровая кислота обладаетъ очень слабо выраженными кислотными свойствами.

Селенъ и теллуръ при сдѣланіи соединяются съ цианметаломъ калиемъ, причемъ образуются соединенія $KCNSe$ и $KCNTe$, отбѣгающія соединенія $KCNS$. Теллуороданнстый калий непосредственно разлагается кислородомъ воздуха съ выдѣленіемъ теллура; соответственное соединеніе селена прочнѣе и разлагается съ выдѣленіемъ селена только при кипяченіи съ соляной кислотой. Эта реакція служитъ для отдѣленія селена отъ теллура и для ихъ открытія при совмѣстномъ присутствіи.

Обзоръ элементовъ группы кислорода.

96. Кислородъ, сѣра, селенъ и теллуръ образуютъ, подобно галоидамъ, естественную группу элементовъ, такъ какъ типы ихъ соединеній одни и тѣ же, физическія же и химическія свойства послѣдовательно измѣняются съ возрастаніемъ атомнаго вѣса. Водородистыя соединенія имѣютъ общую формулу RH_2 , кислородныя соединенія и кислородныя кислоты RO_2 , RO_3 , H_2RO_3 и H_2RO_4 .

Слѣдующая таблица показываетъ постепенное измѣненіе физическихъ свойствъ:

	O.	S.	Se.	Te.
Атомный вѣсъ	16.00	32.06	79.07	127
Удельный вѣсъ	1.124	1.95—2.07	4.2—4.8	6.2
	(при -181°)			
Температ. плавленія	—	$114^\circ.5$	$217^\circ.27^\circ$	452°
Температ. кипѣнія	$-181^\circ.4$	450°	680°	блѣжкокаль- ный жаръ черный
Цвѣтъ	свѣтлосиній	желтый	красный	

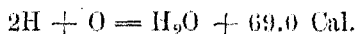
Какъ видно, съ возрастаніемъ атомнаго вѣса повышаются и величины физическихъ постоянныхъ; вмѣстѣ съ тѣмъ постепенно усиливаются нѣкоторыя металлическія свойства, что особенно ясно выражено у теллура. Непрочность водородистыхъ соединеній уве-

личивается отъ кислорода къ теллуру, сила кислородныхъ кислотъ быстро уменьшается; серная кислота одна изъ наиболее сильныхъ кислотъ, теллуровая кислота принадлежитъ къ числу слабыхъ кислотъ. Наконецъ всѣ эти элементы имѣютъ по нѣскольکو аллотропическихъ видоизмѣненій.

Т е р м о х и м і я.

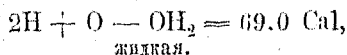
97. Въ 20 было уже указано, что образованіе химическаго соединенія или его разложеніе сопровождается поглощеніемъ или выдѣленіемъ тепла, т. е. связано съ тепловымъ эффектомъ. Для весьма многихъ реакцій тепловой эффектъ съ точностью опредѣленъ. Въ этомъ отношеніи особенно много сдѣлано *Бертело* и *Тамманомъ*. Та часть химіи, которая спеціально занимается изученіемъ тепловыхъ эффектовъ, называется термохиміей.

Тепловой эффектъ опредѣляется всегда для молекулярныхъ количествъ дѣйствующихъ веществъ, такъ какъ только эти количества съ химической точки зрѣнія могутъ быть сравнимы между собою. Поэтому, если говорится, что теплота образованія воды = 69.0 калоріямъ (килограммъ-калоріямъ), это означаетъ, что 69.0 калорій выдѣляется при соединеніи 2 грм. водорода съ 16 грм. кислорода:

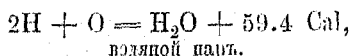


Н и О обозначаютъ здѣсь граммъ-атомы. При указаніи калорическаго эффекта необходимо прибавить, въ какомъ агрегатномъ состояніи находились дѣйствовавшіе и образовавшіеся вещества, если только это не ясно а priori, такъ какъ всегда слѣдуетъ принимать въ расчетъ скрытую теплоту плавленія и испаренія.

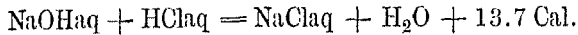
Указанная выше реакція:



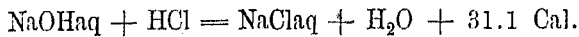
относится къ образованію воды въ жидкомъ состояніи, т. е. прибавлена скрытая теплота испаренія воды; для каждаго грамма воды она равна 0.536 Cal., для имѣющихся въ уравненіи 18 грм. равна 9,6 Cal.; слѣдовательно, теплота горѣнія водорода съ образованіемъ паровъ воды съ температурой 100° будетъ равна:



На тепловой эффект оказывает влияние и состояние реагирующих веществ, т. е. взяты ли они в твердомъ видѣ или въ растворѣ, такъ какъ раствореніе почти всегда сопровождается выдѣленіемъ или поглощеніемъ тепла. Такъ, напр., при образованіи поваренной соли (NaCl) смѣшеніемъ разбавленныхъ растворовъ йодкаго натра и соляной кислоты (что обозначается буквами аq за формулой) получается тепловой эффектъ:



Если же приготовить поваренную соль пропускаемъ хлористоводороднаго газа въ слабый растворъ йодкаго натра, получаемъ:



газь.

т. е. получаютъ тѣ же 13.7 Cal., съ прибавленіемъ теплоты растворенія газообразнаго хлористаго водорода въ большомъ количествѣ воды, равной 17.4 Cal.

Теплота образованія химическихъ соединеній должна быть равна теплотѣ ихъ разложенія съ обратнымъ знакомъ. Въ противномъ случаѣ получилось бы противорѣчіе съ закономъ сохраненія энергій. И, дѣйствительно, если получить сначала какое-либо соединеніе и затѣмъ разложить его, возвращаясь такимъ образомъ къ первоначальному состоянію системы, то въ случаѣ неравенства теплотъ образованія и разложенія произошло бы образованіе или потеря тепловой энергій.

Во многихъ реакціяхъ слѣдуетъ различать выдѣленіе тепла и выдѣленіе энергій, особенно во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда со стороны среды по отношенію къ системѣ производится положительная или отрицательная работа. Такъ, напр., работа производится средой, если реакція происходитъ при атмосферномъ давленіи и сопровождается сокращеніемъ объема; въ этомъ случаѣ выдѣленіе тепла W слагается изъ выдѣленной при реакціи энергій E и произведенной извнѣ работы A , т. е. $W = E + A$. Обратное явленіе наблюдается, если реакція происходитъ съ увеличеніемъ объема при постоянномъ давленіи (при A отрицательномъ, $W = E - A$).

Различіемъ между выдѣленіемъ тепла и энергій не слѣдуетъ пренебрегать особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда измѣненіе объема является слѣдствіемъ увеличенія или уменьшенія числа газовыхъ молекулъ; между этими величинами можетъ получиться значительная разность, по се легко вычислить, такъ какъ выдѣленіе тепла больше выдѣленія энергій на 0.6 Cal на каждую граммъ-молекулу газа, исчезающую при реакціи, т. е. переходящую въ газообразныя вещества или исчезающую при реакціи (распредѣляющуюся въ видѣ атомовъ по другимъ газообразнымъ молекуламъ). Напр.:

выдѣленіе энергіи при реакціи $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ жидкая = 69.0 Cal.
 выдѣленіе тепла » » $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ жидкая = 69.9 Cal;
 разность составляет + 0.9 Cal., такъ какъ исчезаютъ $1\frac{1}{2}$ граммъ молекулы газовъ.

Опытъ показываетъ, что образованіе большей части соединеній сопровождается выдѣленіемъ тепла, въ нѣкоторыхъ случаяхъ же происходитъ поглощеніе тепла; реакціи перваго рода называются экзотермическими, вторая — эндотермическими. Примеромъ эндотермической реакціи можетъ служить образованіе окиси хлора:



98. Для опредѣленія теплового эффекта примѣняются различные способы, но въ общемъ для термохимическихъ измѣреній пригодны лишь процессы, идущіе быстро и до конца. Для измѣренія теплового эффекта въ жидкостяхъ или растворахъ, напр. для опредѣленія теплоты нейтрализованія кислотъ и оснований, теплоты растворенія или разбавленія и т. д., пользуются большей частью обыкновеннымъ калориметромъ, примѣняемымъ въ физикѣ при способѣ смѣшенія; для полученія точныхъ результатовъ необходимо принимать различныя предосторожности, указываемыя въ руководствахъ физики.

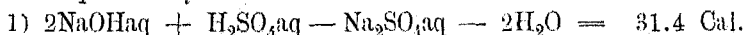
Теплоты горѣнія веществъ опредѣляются обыкновенно въ калориметрической бомбѣ *Бертело*.

99. Законъ *Гесса*. Общій тепловой эффектъ (общее выдѣленіе энергіи), при переходѣ одной химической системы въ другую, не зависитъ отъ промежуточныхъ состояній, но только отъ начального и конечнаго состоянія системы. Этотъ законъ непосредственно вытекаетъ изъ принципа сохраненія энергіи. Если бы законъ былъ невѣренъ, то при переходѣ одной системы въ другую и обратномъ переходѣ въ первоначальное состояніе приобрѣталась или расходовалась бы работа, что противорѣчитъ принципу сохраненія энергіи.

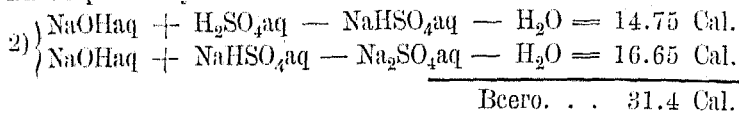
Пояснимъ это нѣсколькими примѣрами:

а) Разбавленный растворъ сѣрнонатріевой соли можетъ быть приготовленъ изъ ѣдкаго натра, сѣрной кислоты и воды различными способами. Можно непосредственно смѣшать слабый растворъ 2NaOH съ разбавленною сѣрною кислотой, или сначала прибавить къ кислотѣ одну граммъ-молекулу NaOH , и затѣмъ вторую. Въ зависимости отъ этого получимъ слѣдующіе тепловые эффекты:

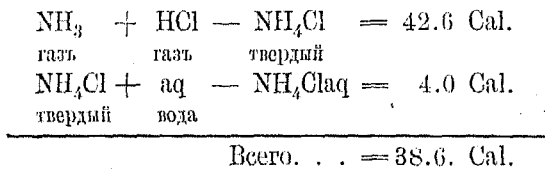
Въ первомъ случаѣ:



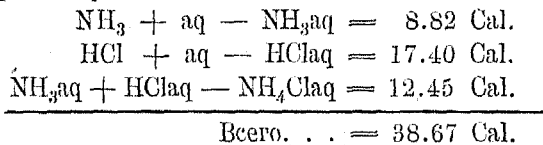
Во второмъ случаѣ:



б) Слабый растворъ хлористаго аммонія NH_4Cl можно пригото-
вить изъ амміака, хлористаго водорода и воды, соединяя сухой ам-
міакъ съ сухимъ хлористымъ водородомъ и растворяя образовав-
шійся NH_4Cl въ водѣ, или же растворяя оба газа въ водѣ отдѣльно
и смѣшивая полученные растворы. Въ первомъ случаѣ получаемъ:



Во второмъ случаѣ:



Конечный тепловой эффектъ въ обоихъ случаяхъ въ предѣлахъ
погрѣбности одинъ и тотъ же.

На основаніи закона *Гесса* можно опредѣлять тепловой эффектъ
и для такихъ реакцій, которыя непосредственно не идутъ или не-
пригодны для непосредственныхъ калориметрическихъ измѣреній.
Въ такихъ случаяхъ опредѣляютъ тепловой эффектъ ряда реакцій,
непосредственно связанныхъ съ данной реакціей, затѣмъ вычисля-
ютъ искомый тепловой эффектъ реакціи въ качествѣ неизвѣстнаго,
какъ видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

Положимъ, требуется опредѣлить теплоту образованія сѣроводо-
рода. Соединеніе это можетъ быть получено непосредственно изъ
элементовъ (72), но только посредствомъ реакціи, непригодной для
термохимическаго изслѣдованія. Исходимъ поэтому изъ системы H,
S и O, претерѣвающей слѣдующія превращенія: 1) водородъ и сѣ-
ра въ отдѣльности сгораютъ въ воду и сѣрнистый газъ; 2) сѣра и
водородъ образуютъ сѣроводородъ, сгорающій затѣмъ съ образова-
ніемъ H_2O и SO_2 . Въ обоихъ случаяхъ мы исходимъ изъ одной и
той же системы и достигаемъ того же конечнаго состоянія; поэто-

му по закону Гесса конечный тепловой эффект долженъ быть одинаковый. Мы имѣемъ:

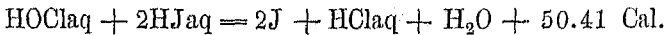
Теплота горѣнія Н + теплота горѣнія S = теплота образованія H₂S + теплота горѣнія H₂S. т. е.:

$$(2H + O - H_2O) + (S + 2O - SO_2) = \\ (2H + S - H_2S) + (H_2S + 3O - SO_2 - H_2O), \text{ или} \\ 69.0 + 69.26 = x + 133.46,$$

откуда:

$$x = (S + 2H - H_2S) = 5.8 \text{ Cal.}$$

Задача нѣсколько усложняется при опредѣленіи теплоты образованія хлорноватистой кислоты, т. е. такого соединенія, которое не можетъ быть получено непосредственно изъ элементовъ. Въ этомъ случаѣ вычисленіе можно вести слѣдующимъ образомъ. При смѣшеніи раствора хлорноватистой кислоты съ іодистоводородной кислотой происходитъ разложеніе по слѣдующему уравненію:



Это выдѣленіе тепла является алгебраической суммой слѣдующихъ тепловыхъ эффектовъ: 1) теплота разложенія HOCl_{aq}, неизвѣстна; 2) разложеніе 2HJ_{aq} = - 26.34; 3) образованіе HCl_{aq}, = 39.4; 4) образованіе воды = 69.0.

Получается слѣдующее уравненіе:

$$- x - 26.34 + 39.4 + 69.0 = 50.41$$

откуда:

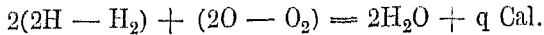
$$x = + 30.65 \text{ Cal.}$$

100. При подобныхъ вычисленіяхъ теплотъ образованія и разложенія не слѣдуетъ упускать изъ виду, что получаемые результаты выражаютъ не только тѣ количества тепла, которыя отвѣчаютъ соединенію атомовъ въ молекулы, но что въ нихъ заключаются и теплоты разложенія молекулъ данныхъ элементовъ (т. е. и тѣ количества тепла, которыя отвѣчаютъ разложенію этихъ молекулъ на атомы). Такъ, напр., при образованіи хлористоводороднаго газа изъ водорода и хлора выдѣляются 22.0 Cal. Этотъ тепловой эффектъ составляется изъ теплотъ разложенія граммъ-молекулъ водорода и хлора и теплоты образованія 2 граммъ-молекулъ HCl. Опытъ даетъ общую тепловую разность между начальной системой H₂ и Cl₂ и получающейся системой 2HCl, и при косвенномъ опредѣленіи теплотъ образованія на основаніи закона Гесса,

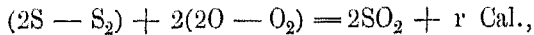
вычисляемый тепловой эффект заключаетъ въ себѣ также теплоту разложенія молекулъ на атомы. Напр., при опредѣленіи теплоты образованія сѣроводорода (по выше указанному способу) теплота горѣнія этого газа составляется изъ слѣдующихъ тепловыхъ эффектовъ:

$$2(2\text{H} + \text{S} - \text{H}_2\text{S}) + 3(2\text{O} - \text{O}_2) = 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + p \text{ Cal.},$$

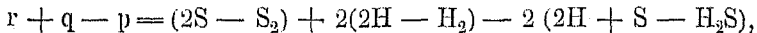
горѣніе водорода слагается изъ реакцій:



Теплота горѣнія сѣры сводится къ слѣдующимъ тепловымъ эффектамъ:

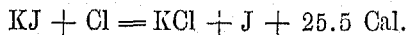


гдѣ $(2\text{O} - \text{O}_2)$ и т. д. обозначаетъ теплоту разложенія молекулъ элементовъ на атомы. Теплота образованія сѣроводорода, согласно этому равна $r + q - p$. Если вывести эту величину изъ вышеприведенныхъ уравненій, сложивъ два послѣднихъ и вычтя первое, получаемъ:



откуда слѣдуетъ, что теплоты разложенія молекулъ сѣры и водорода включены въ полученную теплоту образованія.

101. Опытъ показываетъ, что обыкновенно въ данной системѣ происходятъ реакціи экзотермическія, тогда какъ эндотермическія реакціи въ большинствѣ случаевъ не идутъ. Это даетъ часто возможность предсказать заранѣе ходъ реакціи. Образованіе воды или хлористаго водорода сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла; образованіе окиси хлора Cl_2O — реакція эндотермическая; и въ самомъ дѣлѣ, окись хлора не можетъ быть непосредственно получена изъ элементовъ, тогда какъ вода и HCl образуются изъ элементовъ. Іодъ вытѣсняется изъ іодистыхъ металловъ хлоромъ, съ образованіемъ хлористыхъ металловъ и свободнаго іода, по уравненію:



Наоборотъ, іодъ не вытѣсняетъ хлора изъ хлористаго калия, такъ какъ при этой реакціи поглощается 25.5 Cal. На многихъ примѣрахъ можно показать, что изъ нѣсколькихъ возможныхъ реакцій наступаетъ та, которая сопровождается выдѣленіемъ тепла.

Поэтому явилось предположеніе, что тепло, выдѣляющееся при

той или другой реакціи, можетъ служить мѣриломъ средства различныхъ веществъ; *Бертело* дѣйствительно сталь на эту точку зрѣнія въ своемъ принципѣ максимума работы, но термодинамическія соображенія показываютъ невѣрность его взглядовъ. Примѣненіе принциповъ термодинамики въ химіи привело къ правильному разъясненію этого и многихъ другихъ вопросовъ. Однимъ изъ важныхъ примѣненій термодинамическихъ выводовъ является правило фазъ (71). На термодинамикѣ же основано и правило *Ле-Шателье*, съ которымъ мы сейчасъ познакомимся, и съ которымъ часто придется встрѣчаться въ слѣдующихъ главахъ.

Правило Ле-Шателье.

102. Система, находящаяся въ состояніи физическаго и химическаго равновѣсія, при измѣненіи одного изъ факторовъ равновѣсія, претерпѣваетъ измѣненіе въ смыслѣ противоположномъ дѣйствию этого фактора, т. е. если бы такое измѣненіе системы было первичнымъ, оно произвело бы измѣненіе этого фактора равновѣсія въ обратномъ направленіи.

Это правило или теорема можетъ быть названа принципомъ противодѣйствія системы дѣйствию факторовъ, и даетъ возможность предсказать во многихъ случаяхъ направленіе реакцій, какъ видно изъ слѣдующихъ примѣровъ.

1) Если систему воды и льда подвергнуть дѣйствию высокаго давленія, происходитъ таяніе льда, т. е. процессъ, сопровождаемый сокращеніемъ объема; вслѣдствіе этого сокращенія система уменьшаетъ дѣйствующее на нее давленіе.

2) При увеличеніи давленія одноклиномѣрная сѣра при точкѣ перехода (т. е. температурѣ равновѣсія, при обыкновенномъ давленіи), переходитъ въ ромбическую сѣру, такъ какъ это явленіе сопровождается уменьшеніемъ объема; и здѣсь происходитъ уменьшеніе давленія подъ влияніемъ наступающей реакціи.

3) При разбавленіи раствора осмотическое давленіе по закону *Бойля* уменьшается; въ растворѣ электролита разбавленіе производитъ увеличеніе электролитической диссоціаціи, такъ какъ при этомъ повышается осмотическое давленіе.

4) При нагреваніи жидкости усиливается образованіе пара, такъ какъ при испареніи поглощается тепло, въ противодѣйствіе его притоку при нагреваніи.

103. Частнымъ случаемъ этого правила является принципъ подвижнаго равновѣсія *вантъ-Гюффа*, выраженный имъ слѣдующимъ образомъ: Всякое равновѣсіе между двумя различными состояніями матеріи (системами) измѣняется при постоянномъ давленіи при пониженіи температуры въ сторону той изъ системъ, при образованіи которой выдѣляется тепло.

Изъ этого принципа можно сдѣлать еще другой важный выводъ. Если при повышеніи температуры равновѣсіе измѣняется въ сторону той системы, при образованіи которой поглощается тепло (т. е. системы эндотермической), то при высокой температурѣ должны преобладать эндотермическія реакціи. При низкихъ температурахъ соответственно преобладаютъ экзотермическія реакціи. Изъ математической формулировки принципа можно заключить, что при абсолютномъ нулѣ всѣ реакціи должны быть экзотермическими. При обыкновенной температурѣ, лежащей приблизительно на 300° выше абсолютнаго нуля, т. е. сравнительно близкой къ послѣднему, преобладаютъ реакціи еще экзотермическія, хотя имѣются и эндотермическія (образованіе O_2O и др.). При температурѣ электрической дуги (2000° — 2500°) экзотермическія реакціи большей частью прекращаются, и взамѣнъ ихъ наблюдаются реакціи эндотермическія. Такъ, напримѣръ, были уже указаны реакціи образованія озона, перекиси водорода, окисловъ азота при высокой температурѣ—всѣ эти реакціи эндотермическія; эндотермически протекаетъ также синтезъ ацетилена въ пламени вольтовой дуги (178).

Пояснимъ это на примѣрахъ:

1) При нагреваніи выше переходной точки ромбическая сѣра переходитъ въ одноклиномѣрную, такъ какъ при этомъ переходѣ поглощается тепло; ниже этой температуры происходитъ обратное превращеніе (въ обоихъ случаяхъ при нормальномъ давленіи), т. е. реакція противодѣйствуетъ измѣненію температуры, производимому извнѣ.

2) Если теплота растворенія соли отрицательная, то при повышеніи температуры растворимость увеличивается (селитра); если же теплота растворенія положительная, то при повышеніи температуры происходитъ осажденіе соли изъ насыщеннаго раствора (235).

104. Выводы, дѣлаемые на основаніи термодинамики относительно реакцій, требуютъ нѣкоторыхъ поясненій. Какъ мы видѣли, во многихъ случаяхъ принципы термодинамики позволяютъ судить о томъ, возможна ли какая либо реакція или нѣтъ. Но не слѣдуетъ думать, что каждая возможная реакція дѣйствительно должна совершиться. Поэтому естественно предположить, что въ тѣхъ случаяхъ, когда какая либо возможная реакція не наступаетъ, имѣются условія, не предусмотрѣнныя еще при примѣненіи принциповъ термодинамики, которыя препятствуютъ наступленію этой реакціи. И дѣйствительно, во многихъ случаяхъ есть указанія на подобныя причины или условія, задерживающія наступленіе той или другой реакціи; ихъ можно назвать общимъ именемъ пассивныхъ сопротивленій. Они могутъ заключаться въ капиллярныхъ дѣйствіяхъ, механическихъ препятствіяхъ, треніи и т. п. вліяніяхъ. Такія пассивныя сопротивленія могутъ нерѣдко значительно замедлять скорость реакціи, особенно при низкихъ температурахъ. Мы видѣли уже примѣръ тому на смѣси водорода и кислорода (12). Далѣе *Шикте* показалъ, что натрій, энергично реагирующій со спиртомъ при обыкновенной температурѣ, спокойно плаваетъ на немъ, безъ всякой видимой реакціи, при -80° ; точно также при низкой температурѣ крѣпкая соляная кислота не дѣйствуетъ на мраморъ, или по крайней мѣрѣ дѣйствіе происходитъ весьма медленно.

На основаніи законовъ термодинамики скорость реакціи находится въ слѣдующей зависимости отъ температуры: при повышеніи температуры въ арифметической прогрессіи, скорость реакціи увеличивается въ геометрической прогрессіи. Далѣе, опытъ показалъ, что повышение температуры на десять градусовъ обуславливаетъ увеличеніе скорости реакціи отъ двухъ до трехъ разъ.

Нетрудно видѣть, какую важную роль играютъ пассивныя сопротивленія въ процессахъ, происходящихъ въ природѣ. При отсутствіи пассивныхъ сопротивленій, всѣ процессы горѣнія, окисленія металловъ и т. д. происходили бы при обыкновенной температурѣ, все, способное горѣть, дѣйствительно сгорѣло бы, и всякая животная и растительная жизнь на земномъ шарѣ была бы невозможна.

А з о т ъ.

105. Этотъ элементъ встрѣчается въ свободномъ состояніи въ воздухѣ, содержащемъ приблизительно 80% азота и 20% кисло-

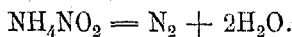
рода. Въ связанномъ состояніи онъ встрѣчается въ соляхъ азотной кислоты, напр., селитрѣ, и въ бѣлковыхъ веществахъ, являющихся важною составною частью животнаго и растительнаго организма.

Азотъ можетъ быть легко полученъ изъ атмосфернаго воздуха, отнятіемъ отъ него кислорода; это достигается различнымъ образомъ. Фосфоръ при горѣніи на воздухѣ связываетъ кислородъ въ видѣ P_2O_5 (фосфорнаго ангидрида); остающійся газъ, за исключеніемъ незначительныхъ примѣсей (110), состоитъ изъ азота. Можно также получать азотъ пропусканіемъ воздуха черезъ раскаленную мѣдь, причѣмъ она окисляется въ окись мѣди и остается свободный азотъ.

Такъ какъ кислородъ воздуха при этомъ быстро превращаетъ всю мѣдь въ CuO , то этимъ способомъ при помощи опредѣленнаго количества мѣдныхъ опилокъ получается лишь ограниченное количество азота. Если же предварительно пропустить воздухъ черезъ растворъ амміака, реакцію можно вести съ тѣмъ же количествомъ мѣди неопредѣленно долго, такъ какъ водородъ амміака вновь восстанавливаетъ окись мѣди до металлической мѣди.

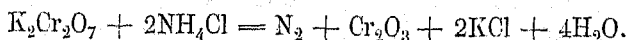
Мѣдь связываетъ кислородъ воздуха и при обыкновенной температурѣ, если привести ее въ прикосновеніе съ растворомъ амміака и углеамміачной соли. Подобнымъ же образомъ и влажный фосфоръ соединяется съ кислородомъ при обыкновенной температурѣ, такъ что воздухъ въ прикосновеніи съ кусками фосфора въ теченіе нѣсколькихъ минутъ теряетъ свой кислородъ. Кислородъ можно также отнять при обыкновенной температурѣ щелочнымъ растворомъ пирогаллола. Этими реакціями пользуются при газовомъ анализѣ.

106. Чистый азотъ получается при непосредственномъ разложеніи нѣкоторыхъ соединеній азота, напр., при нагреваніи крѣпкаго раствора азотистоамміачной соли:



Для этого обыкновенно кипятятъ растворъ равныхъ вѣсовыхъ частей азотистокалиевой соли, KNO_2 , нашатыря, NH_4Cl , и двухромовокалиевой соли, $K_2Cr_2O_7$, въ 3 частяхъ воды. Нашатырь и азотистокалиевая соль вступаютъ въ обмѣнное разложеніе съ образованіемъ NH_4NO_2 и KCl .

Свободный азотъ получается также при нагреваніи хромово-аммоніевой соли $(NH_4)_2CrO_4$ (или лучше смѣси NH_4Cl съ двухромовокалиевой солью); реакція эта идетъ очень бурно:



Примѣромъ полученія азота косвеннымъ разложеніемъ его соединеній можетъ служить возстановленіе кислородныхъ соединеній азота посредствомъ раскаленной мѣди:



Физическія свойства. Азотъ—газъ безъ цвѣта и безъ запаха; удѣльный вѣсъ его 0.9682 (воздухъ=1); плотность азота 13.93 по отношенію къ водороду. 1 литръ азота вѣситъ 1.2521 грм. при 0° и 760 мм. давленія. Онъ принадлежитъ къ числу наиболѣе трудно сгущаемыхъ газовъ; критическая температура его—146°, температура кипѣнія—194°; при—214° онъ затвердѣваетъ. Въ водѣ мало растворимъ,—менѣе, чѣмъ кислородъ.

Химическія свойства. По химическимъ свойствамъ азотъ отличается крайнею индифферентностью; онъ не соединяется ни съ однимъ элементомъ при обыкновенной температурѣ, и при высокой температурѣ съ очень немногими. Только боръ, кремній, титанъ, барій, стронцій, кальцій, магній, хлоръ и нѣкоторые рѣдкіе элементы соединяются съ азотомъ при калильномъ жарѣ, съ образованіемъ азотистыхъ металловъ; такъ, напр., магній образуетъ азотистый магній состава Mg_3N_2 . Съ кислородомъ азотъ непосредственно соединяется подъ вліяніемъ индукціонныхъ искръ (образуется бурокрасная двуокись азота NO_2). Если помѣстить въ трубкѣ надъ ртутью смѣсь водорода и азота, съ кашлей крѣпкой соляной кислоты, то при пропусканіи индукціонныхъ искръ наблюдается образованіе тумана хлористаго аммонія NH_4Cl , такъ какъ азотъ съ водородомъ соединяются въ этихъ условіяхъ съ образованіемъ амміака. Обѣ эти реакціи, и то обстоятельство, что азотъ не способенъ поддерживать горѣнія, служатъ для открытія газообразнаго азота.

Молекула азота состоитъ изъ 2-хъ атомовъ, что доказывается такимъ же образомъ, какъ для кислорода и другихъ газообразныхъ элементовъ.

Атмосферный воздухъ.

107. До конца восемнадцатаго вѣка атмосферный воздухъ считался элементомъ; опытами *Пристля* и *Лавуазье* установлена сложность состава воздуха. Это открытіе явилось слѣдствіемъ правильного объясненія явленій горѣнія.

До *Лавуазье* явленія горѣнія объяснялись иначе, чѣмъ въ настоящее время. Предполагалось, что вещества, способныя горѣть или окисляться,

имѣютъ общую составную часть, флогистонъ. По этой теоріи, разработанной *Сталемъ* (1660 — 1734), горючіе вещества основано на выдѣленіи изъ него флогистона; если это выдѣленіе происходитъ очень энергично, получается пламя. Чѣмъ большею горючестью обладаетъ данное вещество, тѣмъ больше въ немъ заключается флогистона. Особенно много флогистона заключали въ себѣ, судя по этому, сѣра, фосфоръ, углеродъ и водородъ.

Характеръ и природа самого флогистона различными сторонниками теоріи понимались различно; неоднократно производились опыты для выдѣленія флогистона. Одно время господствовало даже мнѣніе, что полученный *Кавендишемъ* водородъ есть чистый флогистонъ.

Вещества, богатія флогистономъ, способны переносить свой флогистонъ въ другія вещества, у которыхъ его немного или вовсе не имѣется. Такъ, напр., металлы считались веществами, съ опредѣленнымъ содержаніемъ флогистона, который они отдавали при нагреваніи на воздухѣ, превращаясь при этомъ въ металловъ (окалина = окислы), которые уже болѣе не содержали флогистона. При нагреваніи такой металлической земли съ углеродомъ или водородомъ, она извлекала изъ этихъ веществъ флогистонъ, снова переходя въ металл. Тотъ фактъ, что сѣра, фосфоръ и другія горючія вещества въ закрытомъ пространствѣ скоро перестаютъ горѣть, объясняютъ тѣмъ, что воздухъ при этомъ насыщается флогистономъ, который послѣ этого терять способность выдѣляться изъ горючихъ веществъ.

Какъ видно, теорія флогистона давала возможность объяснять различныя явленія съ одной, общей точки зрѣнія и этимъ безспорно не мало способствовала усиленію химіи. Пока существовала такой взглядъ на явленія при горѣніи, не было основанія сомнѣваться въ элементарной природѣ воздуха. Въ то время полагали, что вещества при горѣніи что-то выдѣляютъ, между тѣмъ какъ мы знаемъ, что наоборотъ они поглощаютъ что-то изъ воздуха. Недостатокъ теоріи флогистона заключался въ томъ, что она не обращала вниманія на увеличеніе въ вѣсѣ вещества при горѣніи, и когда *Лавуазье* и другіе обратили вниманіе на этотъ въ высшей степени важный фактъ, теорія флогистона не могла болѣе держаться.

1-го августа 1774 г. *Пристлей* открылъ кислородъ, который онъ приписалъ за свободный отъ флогистона (дефлогистонированный) воздухъ ⁴⁾ *Лавуазье* признавалъ это вещество за принципъ, необходимый для каждаго горѣнія и окисленія. Теперь оставался только одинъ шагъ для того, чтобы доказать, что воздухъ не элементъ, но содержитъ въ смѣси съ кислородомъ другую газъ, не способный поддерживать горѣнія. Опытъ, посредствомъ котораго *Лавуазье* это доказалъ, описанъ выше (9). Измѣривъ количество азота, оставшагося послѣ поглощенія кислорода нагрѣтой ртутью, онъ опредѣлялъ довольно точно составъ воздуха.

⁴⁾ Изъ напечатанныхъ *Норденшильдомъ* въ 1892 г. лабораторныхъ записей и писемъ *Шееле* видно, что *Шееле* кислородъ былъ извѣстенъ раньше, чѣмъ *Пристлею*; *Шееле* называлъ его огненнымъ воздухомъ (Feuerluft). Ни тотъ, ни другой, несмотря на ихъ открытіе, не дали, однако, правильного толкованія процессу горѣнія.

108. Составъ атмосфернаго воздуха. Кромѣ кислорода и азота воздухъ содержитъ аргонъ и другіе элементы, перечисленные ниже (110), водородъ (0,02⁰/₀) переменныя количества водянаго пара, углекислый газъ (въ среднемъ 0,04⁰/₀, съ очень небольшими отклоненіями), амміакъ, озонъ, и можетъ быть перекись водорода (последнія три соединенія въ очень малыхъ количествахъ). Въ видѣ случайныхъ примѣсей найдены сѣрнистый ангидридъ и другіе газы (напр., въ сосѣдствѣ вулкановъ). Въ нижнихъ слояхъ воздуха постоянно встрѣчаются взвѣшенные частички пыли, микробы и т. п.

Анализъ воздуха. Соотношеніе между кислородомъ и азотомъ въ воздухѣ, хорошо выяснено отъ углекислоты и другихъ при-

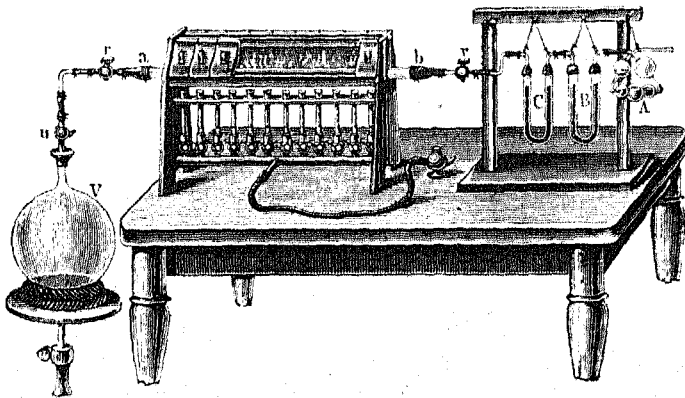


Рис. 38. Анализъ воздуха.

мѣсей, опредѣлялось неоднократно и съ величайшею тщательностью. По способу *Дюма* и *Буссено* изъ пара *V* (рис. 38) выкачиваютъ весь воздухъ и соединяютъ его съ трубкой *ab*, наполненной мѣдными стружками и нагреваемой въ печи; изъ этой трубки также выкачивается воздухъ. Конецъ трубки *b* соединенъ съ аппаратами *A*, *B*, *C*, въ которыхъ воздухъ, выскочивъ затѣмъ въ шаръ, освобождается отъ углекислаго газа и водянаго пара. Пустой шаръ *V* тщательно взвѣшиваютъ. Осторожно открывая краны *u* и *v*, медленно пропускаютъ черезъ трубку *ab* струю воздуха въ шаръ *V*, причѣмъ мѣдь поглощаетъ весь кислородъ. Взвѣшиваніемъ трубки *ab* до и послѣ опыта опредѣляютъ количество поглощеннаго мѣдью кислорода и взвѣшиваніемъ шара количество азота въ томъ же

объемъ воздуха; такимъ образомъ получается отношеніе кислорода къ азоту въ воздухѣ.

Второй способъ анализа воздуха эвдиометрической. Смѣшиваютъ опредѣленный объемъ воздуха съ опредѣленнымъ объемомъ чистаго водорода (полученнаго посредствомъ электролиза воды), и черезъ эту смѣсь пропускаютъ электрическую искру; водородъ соединяется съ кислородомъ съ образованіемъ воды, стущающейся на стѣнкахъ аппарата. Такъ какъ 2 об. водорода соединяются съ 1 об. кислорода, съ образованіемъ воды, то $\frac{1}{3}$ печезнупаго объема отвѣчаетъ количеству бывшаго въ воздухѣ кислорода.

109. При помощи этихъ и нѣкоторыхъ другихъ способовъ установлено, что составъ воздуха приблизительно постояненъ; во всѣхъ мѣстахъ земного шара и въ высшихъ слояхъ атмосферы, до которыхъ только можно было подняться на воздушномъ шарѣ, воздухъ состоитъ:

по объему изъ	20.81%	кислорода и	79.19%	азота,
по вѣсу	23.01%	„	76.99%	„

Отклоненія отъ этого отношенія не превышаютъ $\pm 0.1\%$. Составъ воздуха повидимому не измѣняется, такъ какъ современные анализы совпадаютъ съ данными *Дюма* и *Буссеню*, полученными въ 1841 г.

Такой результатъ изслѣдованій на первый взглядъ кажется страннымъ, такъ какъ изъ атмосферы постоянно извлекаются и вновь поступаютъ въ нее кислородъ и азотъ, и нѣтъ, повидимому, основанія допускать, что объемы поглощенныхъ и вновь поступающихъ въ атмосферу кислорода и азота одинаковы.

Кислородъ подвергается слѣдующему круговороту. Свободный кислородъ расходуется на всевозможные процессы окисленія, главнымъ образомъ, на дыханіе животныхъ и растений, и на горѣніе топлива; при этомъ образуется углекислота. Эта углекислота ассимилируется растениями, съ обратнымъ выдѣленіемъ кислорода, возвращающагося въ атмосферу; отъ интенсивности образованія кислорода и углекислаго газа зависитъ равновѣсіе углекислоты и кислорода въ атмосферѣ. Кислородъ, расходуемый на другіе процессы окисленія, не возвращается въ атмосферу.

Азотъ также совершаетъ круговоротъ. Большая часть азота, входящаго въ видѣ органическихъ соединеній въ составъ растительныхъ и животныхъ организмовъ, послѣ умиранія ихъ остается

въ связанномъ состояніи въ видѣ амміака, азотной кислоты и т. д. При гніеніи животныхъ и растительныхъ остатковъ часть азота, при горѣніи ихъ весь азотъ, выдѣляется въ свободномъ состояніи. Съ другой стороны нѣкоторыя растенія (сем. бобовыхъ, leguminosae), подѣ влияніемъ жизнедѣятельности особыхъ бактерій, непосредственно усваиваютъ свободный азотъ изъ воздуха; другія бактеріи, и помимо такого симбіоза, самостоятельно усваиваютъ свободный азотъ. Далѣе, во время грозъ незначительныя количества азота соединяются съ кислородомъ; при тихомъ электрическомъ разрядѣ, часто происходящемъ между облаками и землей, азотъ также способенъ вступать въ соединенія и т. д. И здѣсь возникаетъ вопросъ, уравнивается ли расходъ и приходъ азота въ атмосферѣ.

Изъ сказаннаго ясно, что только въ случайныхъ условіяхъ изъ воздуха можетъ поглощаться столько же кислорода и азота, сколько въ него возвращается. Нѣкоторое соотношеніе между этими количествами конечно существуетъ, но если бы этого даже и не было, составъ воздуха, вслѣдствіе его громаднаго количества, едва ли могъ бы замѣтно измѣняться даже въ теченіе многихъ столѣтій.

Убѣдиться въ этомъ не трудно при помощи слѣдующаго вычисленія. Нормальное давленіе воздуха отвѣчаетъ 760 мм. ртути; оно производится вѣсомъ воздуха и заключеннаго въ немъ воднаго пара. Положимъ, что давленіе послѣдняго въ среднемъ равно 10 мм.; тогда на давленіе самого воздуха приходится 750 мм., т. е. вѣсъ воздуха равенъ вѣсу слоя ртути въ 750 мм., который покрывалъ бы всю земную поверхность. Вѣсъ этотъ можетъ быть вычисленъ слѣдующимъ образомъ: объемъ поверхностнаго слоя шара, толщины r , при радіусѣ шара R , равенъ $4\pi R^2 r$. Радіусъ земли (R) въ среднемъ равенъ 6.370.248 метровъ; $r = 0.76$ м.; при уд. вѣсѣ ртути 13.59 получается вѣсъ этого слоя 5.2×10^{18} кгр., т. е. 5.2 триллионовъ килограммовъ; такъ какъ 1 куб. м. воздуха при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 1.2932 кгр., то этотъ вѣсъ отвѣчаетъ объему воздуха (при 0° и 760 мм.), въ 4.10^{18} куб. м. или объему кислорода $\frac{1}{5} \times 10^{18} = 8 \times 10^{17}$ куб. метра. Въ сравненіи съ этой огромной массой количество кислорода, расходуемое на дыханіе, горѣніе и т. д. весьма незначительно. Взрослый человѣкъ потребляетъ въ сутки (24 часа) приблизительно 600 литровъ кислорода, т. е. въ годъ 219.000 литровъ или 219 куб. м. Населеніе земного шара около 1500.10^6 чел., они въ годъ потребляютъ $328.5.10^9$ куб. метровъ кислорода. Положимъ далѣе (что однако мало правдоподобно), что общее потребленіе кислорода въ десять разъ болѣе количества, необходимаго для дыханія людей; тогда въ годъ израсходовалось бы 328.5×10^{10} куб. метровъ атмосфернаго кислорода, т. е. одна 416.10^{-6} -ая часть его. Насколько мала эта часть кислорода ясно видно изъ слѣдующаго разсужденія. 0.1% всей наличности кислорода составляетъ 8.10^{14} куб. метра. При указанномъ годовомъ потребленіи (не считая компенсаціи кислорода) этого количества хватало бы на 244 года. Но такъ какъ

значительное количество кислорода поступает обратно въ воздухъ при ассимиляціи углекислоты растеніями, то измѣненіе содержанія кислорода въ воздухъ очевидно не могутъ быть опредѣлены при помощи тѣхъ средствъ анализа, которыми мы располагаемъ.

Воздухъ есть смѣсь, но не соединеніе азота съ кислородомъ, по слѣдующимъ причинамъ: 1) Отношеніе между азотомъ и кислородомъ иное, чѣмъ оно было бы въ случаѣ химическаго соединенія, такъ какъ въ этомъ случаѣ оно выражалось бы какимъ либо кратнымъ отношеніемъ атомныхъ вѣсовъ, чего на дѣлѣ не наблюдается. 2) При смѣшеніи азота и кислорода въ тѣхъ пропорціяхъ, въ какихъ они находятся въ воздухѣ, получается синтетическій воздухъ, совершенно тождественный съ атмосфернымъ воздухомъ; это исключаетъ возможность существованія въ воздухѣ какого либо соединенія азота съ кислородомъ, по крайней мѣрѣ въ значительномъ количествѣ, наряду съ свободнымъ азотомъ и кислородомъ. 3) Отношеніе, въ которомъ кислородъ и азотъ воздуха растворяются въ жидкостяхъ, отличается отъ того, въ которомъ они находятся въ воздухѣ. 4) При кипѣніи жидкаго воздуха сначала перегоняется главнымъ образомъ свободный азотъ.

Сжатіе воздуха въ машинѣ *Линде* (также и *Гамсона*) основано на самоохлажденіи его при расширеніи. Если при 0° воздуху, сжатому до двухъ атмосферъ, дать быстро расширяться до давленія въ 1 атмосферу, онъ охлаждается приблизительно на $\frac{1}{4}$ градуса. При большей разности давленій охлажденіе увеличивается на ту же величину на каждую атмосферу; такъ, напр., при расширеніи при 0° отъ 200 атмосферъ до 20 атмосферъ (какъ это и происходитъ въ машинѣ *Линде*) охлажденіе составляетъ теоретически 49°. По мѣрѣ пониженія температуры, при которой происходитъ расширеніе, охлажденіе все болѣе увеличивается: напр., воздухъ съ температурой—20° охлаждается при той же разности давленій уже на 55° (вм. 49° при 0°), т. е. до—75° и т. д. При единичномъ расширеніи даже самая большая разность давленій не можетъ дать охлажденія ниже критическихъ температуръ кислорода и азота. Въ машинѣ *Линде* это расширеніе достигается выпусканіемъ воздуха подъ большимъ давленіемъ черезъ малое отверстіе, съ весьма остроумной комбинаціей этихъ истеченій такимъ образомъ, что охлажденіе воздуха при каждомъ отдѣльномъ истеченіи утилизируется для пониженія температуры воздуха при слѣдующемъ его истеченіи и охлажденіи. Достигается это при помощи такъ называемаго противо-

струйного прибора, или прибора встречных течений (Gegenstrom-Apparat). Онъ состоитъ изъ трехъ concentрическихъ, заключенныхъ одна въ другую, мѣдныхъ трубокъ, согнутыхъ въ видѣ спирали, длиною въ большихъ машинахъ до 100 метровъ. Разность давленій при истеченіи составляетъ, какъ указано выше, около 180 атмосферъ. Воздухъ вводится въ машину при помощи компрессора *h* (рис. 39),

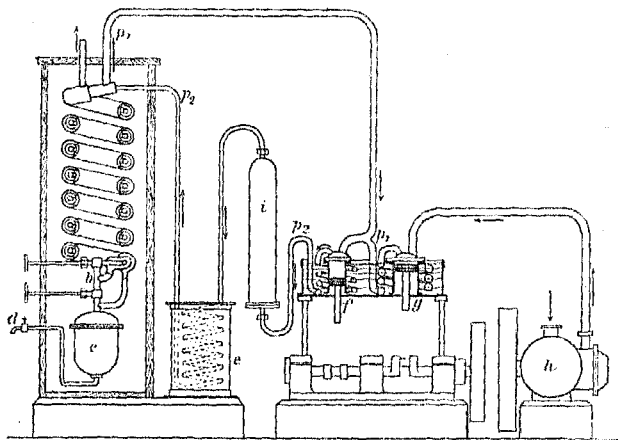


Рис. 39. Схема машины *Линде*.

сдавливающего его до давленія около 4 атмосферъ, послѣ чего онъ поступаетъ въ насосъ низкаго давленія *g*, доводящій давленіе до 20 атмосферъ, и затѣмъ въ насосъ высокаго давленія *f*, доводящій давленіе до 200 атмосферъ. Послѣ этого воздухъ проходитъ черезъ змѣевикъ *e*, служащій для его охлажденія, и поступаетъ сверху во внутреннюю трубку противоструйного аппарата.

Выходя черезъ верхній клапанъ при *b* (нижній остается пока закрытымъ), воздухъ расширяется до давленія въ 20 атмосферъ, охлаждается и возвращается по кольцевому пространству между внутренней и средней трубками обратно въ *f*, охлаждая на пути воздухъ во внутренней трубкѣ передъ его расширеніемъ; въ *f* онъ снова сжимается до 200 атмосферъ и снова направляется во внутреннюю трубку, дѣлая такимъ образомъ полный круговоротъ. Когда воздухъ достаточно охладился, открываютъ нижній клапанъ въ *b* и воздухъ, имѣющій здѣсь давленіе въ 20 атмосферъ, разрѣжается, выходя черезъ этотъ нижній клапанъ, до 1 атмосферы и выпускается изъ прибора въ такомъ же количествѣ, въ какомъ свѣжій

воздухъ вводится въ приборъ при помощи компрессора *h*. При этомъ послѣднемъ разрѣженіи часть воздуха сгущается въ жидкость и собирается въ сосудѣ *e*, несгустившаяся часть выпускаются изъ прибора черезъ наружную кольцевую трубку, охлаждая на пути среднюю трубку. Образовавшійся жидкій воздухъ выпускается черезъ кранъ *d* въ дьюаровскій сосудъ. Большія машины *Линде* даютъ въ часъ до 100 литровъ жидкаго воздуха.

Жидкій воздухъ представляетъ собою подвижную жидкость съ сневатымъ оттѣнкомъ. Обыкновенно онъ получается въ видѣ мутной жидкости вслѣдствіе плавающихъ частицъ твердой углекислоты и льда (отъ влажности воздуха), которыя можно выдѣлать фильтрованіемъ черезъ бумажный фильтръ. Жидкимъ воздухомъ часто пользуются для полученія низкихъ температуръ и демонстраціи ихъ дѣйствія на различные вещества. Напр., при пропусканіи углекислоты въ сосудъ съ жидкимъ воздухомъ она застываетъ въ хлопья, напоминающіе снѣгъ. Несмотря на низкую температуру жидкаго воздуха, его можно безопасно наливать на руки, не испытывая даже чувства холода (явленіе *Лейденфроста*). Жидкій воздухъ содержитъ гораздо больше кислорода (около 50⁰/о), чѣмъ газообразный атмосферный воздухъ. Тлѣющая лучина при погруженіи въ жидкій воздухъ ярко разгорается. Жидкій воздухъ сохраняется довольно долго въ сосудахъ съ вакуумомъ *Дьюара*.

Аргонъ, гелій и ихъ спутники.

110. Аргонъ. Несмотря на неоднократно производившіеся анализы воздуха, изслѣдованія *Ралея* и *Рамсая*, начатыя въ 1894 г., показали, что воздухъ, кромѣ кислорода и азота, содержитъ и другіе элементы; одинъ изъ нихъ, названный аргонъ, находится въ воздухѣ въ количествѣ 0.9% (по объему) или 1.2% (по вѣсу). Онъ всегда упукался изъ виду вслѣдствіе своего большаго сходства съ азотомъ. Первое указаніе на присутствіе аргона въ воздухѣ дано было тѣмъ фактомъ, что удѣльный вѣсъ азота, полученнаго изъ воздуха, всегда былъ нѣсколько больше удѣльнаго вѣса азота, приготовленнаго изъ азотистоаммиачной соли и другихъ соединеній. 1 литръ азота изъ воздуха вѣситъ 1.2572 грм., 1 литръ азота изъ химическихъ соединеній— всего 1.2512 грм. (при 0° и 760 мм. давленія). Отсюда можно было заключить, что къ атмосферному азоту примѣшанъ другой газъ, тяжелѣе азота.

Для выдѣленія этого газа были примѣнены два способа. Первый заключался въ томъ, что воздухъ пропускался черезъ раскаленную мѣдь, для выдѣленія кислорода, и затѣмъ черезъ раскаленный магній, для того, чтобы связать весь азотъ (107). При этомъ въ остаткѣ получался газъ, отличный отъ азота. По другому способу смѣсь воздуха и кислорода подвергалась дѣй-

ствію индукціонныхъ пскръ надъ ждой щелочью. Кислородъ при этомъ соединяется съ азотомъ, съ образованіемъ соединений, которые поглощаются ждоймъ кали. Затѣмъ избытокъ кислорода удаленъ посредствомъ поглощающихъ его веществъ (107). И въ этомъ случаѣ въ остаткѣ получался новый газъ. Затѣмъ были выработаны и другіе способы полученія аргона изъ воздуха. Одинъ изъ болѣе простыхъ способовъ заключается въ нагреваніи воздуха со смѣсью магнія и свѣжепрокаленной извести. Отъ дѣйствія высокой температуры образуется металлическій кальцій ($Mg + CaO = MgO + Ca$), въ видѣ мелкаго порошка, жадно поглощающаго какъ кислородъ, такъ и азотъ, и въ остаткѣ получается аргонъ.

Послѣ открытія аргона въ воздухѣ, его присутствіе было обнаружено и въ различныхъ другихъ веществахъ; нѣкоторыя минеральныя воды содержатъ въ растворѣ аргонъ; нѣкоторые рѣдкіе минералы выделяютъ его при нагреваніи и т. д.

Аргонъ—бесцвѣтный газъ безъ запаха, удѣльнаго вѣса 19.957. Молекулярный вѣсъ его 40. Физическими способами опредѣлено, что его молекула состоитъ изъ одного атома, вслѣдствіе чего атомный вѣсъ его также равенъ 40 ($O = 16$). При охлажденіи кипящимъ кислородомъ подъ давленіемъ въ 50.6 атмосферъ онъ сгущается въ бесцвѣтную жидкость, кипящую при -186.9° и затвердывающую при -189.6° . Въ водѣ онъ растворимъ немного болѣе азота (при 0° и 760 мм. давленія 0.05780 частей въ 1 об. воды). Въ химическомъ отношеніи онъ замѣчательнѣе тѣмъ, что до сихъ поръ не удалось получить ни одного соединенія его.

Можно съ увѣренностью сказать, что вещество, называемое аргономъ, не смѣсь и не соединеніе, но представляетъ собою элементъ, такъ какъ его температуры кипѣнія и плавленія постоянны; давленіе пара при сгущеніи также остается постояннымъ, пока еще имѣется газообразный аргонъ. Кромѣ того, при раствореніи трехъ четвертей даннаго объема аргона въ водѣ, нерастворившіеся газъ имѣетъ тотъ же спектръ, какъ и перешедшій въ растворъ; все это характерныя признаки однороднаго вещества. Что аргонъ не химическое соединеніе, доказывается его прочностью по отношенію къ самымъ разнообразнымъ реактивамъ.

111. Вслѣдъ за аргономъ *Рамсей* и *Траверсъ* открыли въ атмосферѣ еще четыре газа, находящіеся въ ней впрочемъ въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ, а именно: гелій, неонъ, криптонъ и ксенонъ. Гелій получилъ свое названіе отъ того, что присутствіе его на солнцѣ (267) было доказано раньше, нежели онъ былъ открытъ на землѣ. Въ 1895 г. *Рамсею* и *Траверсу* удалось получить его въ небольшихъ количествахъ нагреваніемъ рѣдкаго минерала клевента. Затѣмъ гелій былъ найденъ вмѣстѣ съ аргономъ въ нѣкоторыхъ другихъ минералахъ, главнымъ образомъ урановыхъ, и въ нѣкоторыхъ минеральныхъ источникахъ (напр., въ Ваденѣ). Сгущеніе воздуха происходитъ не надѣло; часть его остается въ газообразномъ состояніи, и состоитъ главнымъ образомъ изъ азота со примѣсью гелія и неона. Азотъ можетъ быть изъ этой части выдѣленъ описанными выше способами (см. 107). При охлажденіи остающейся смѣси гелія и неона при помощи кипящаго водорода сгущается одинъ только неонъ.

При обыкновенной температурѣ гелий — безцвѣтный газъ безъ вкуса и запаха, до сихъ поръ не полученный въ жидкомъ состояннн даже при охлажденнн твердымъ водородомъ, при одновременномъ расширеннн; въ водѣ онъ менѣе растворимъ, чѣмъ аргонъ. Эта растворимость его отличается той особенностью, что приблизительно при 25° наблюдается минимумъ, т. е. выше этой температуры растворимость снова увеличивается, въ противоположность всѣмъ остальнымъ газамъ. Гелий несомнѣнно элементъ; посредствомъ диффузнн его не удалось разложить на двѣ неравныя части. Объ отношеннн гелия къ радно см. ниже.

Гелий и неонъ открыты въ наибольше легкой части жидкаго воздуха. *Дьюаръ* показалъ, что ихъ можно получать путемъ пропусканнн газообразнаго воздуха при —185° на сильно прокаленный древесный уголь, сгущающнй при этой температурѣ въ своихъ порахъ всѣ остальные газы воздуха; такимъ образомъ получается нѣкоторое количество газа, въ которомъ легко обнаружить спектральныя линнн *He* и *Ne*. Криптонъ и ксенонъ открыты въ остаткѣ послѣ медленнаго испареннн большихъ количествъ жидкаго воздуха. Раздѣлить ихъ можно благодаря тому, что криптонъ при температурѣ жидкаго воздуха обладаетъ довольно большою упругостью пара, между тѣмъ какъ упругость пара ксенона въ этихъ условннхъ ничтожна.

Криптонъ и неонъ въ воздухѣ находятся въ ничтожныхъ количествахъ. По *Рамсею* 1 часть криптона приходится на 7 миллионныхъ частей воздуха и 1 часть ксенона на 40 миллионныхъ частей воздуха (по вѣсу).

Въ слѣдующей таблицѣ даны нѣкоторыя константы для этихъ элементовъ:

	Гелий	Неонъ	Аргонъ	Криптонъ	Ксенонъ
Плотность (0 = 16). . .	1.98	9.97	19.96	40.88	64.
Атомный вѣсъ	4.	20.	40.	81.7	128.
Температ. кипѣнн (при 760 мм. давленн по абсолютной шкалѣ). .	—	—	86.9°	121.9°	163.9°

Эти газы обладаютъ тремя общими характерными свойствами, о которыхъ слѣдуетъ упомянуть. Во первыхъ, они даютъ характерныя спектральныя линнн въ трубѣ *Плюккера* (263), по которымъ ихъ можно различать и судить объ ихъ чистотѣ.

Во вторыхъ, ни одинъ изъ этихъ элементовъ не образуетъ соединеннй съ другими элементами; поэтому атомность ихъ нулевая (221).

Въ третьихъ, они обладаютъ той же особенностью, какъ аргонъ, а именно, ихъ молекула состоитъ изъ одного атома. Этого, однако, нельзя установить обычнымъ путемъ, указаннымъ въ 33 и 34, такъ какъ ни одинъ изъ нихъ не образуетъ соединеннй съ другими элементами; ихъ молекулярный вѣсъ опредѣляется на основаннн молекулярной теплоемкости, т. е. того количества тепла, которое требуется при нагреваннн одной граммъ-молекулы газа

для повышенія его температуры на 1° . Это количество тепла различно, въ зависимости отъ того, имѣемъ ли мы газъ при постоянномъ давленіи или при постоянномъ, объемѣ. Въ первомъ случаѣ оно больше, такъ какъ при нагрѣваніи газъ расширяется и совершается работа, насчетъ затрачиваемаго тепла. Выше (35) мы видѣли что для граммъ-молекулы газовъ уравненіе $PV = 2T$, выражаетъ въ калоріяхъ ту работу, которую газъ совершаетъ при расширеніи. При повышеніи температуры на 1° получаемъ $PV = 2(T + 1)$, откуда видно, что работа совершаемая газомъ, эквивалентна 2 калоріямъ, и, слѣдовательно, молекулярная теплоемкость при постоянномъ давленіи на 2 калоріи больше, чѣмъ при постоянномъ объемѣ.

Изъ кинетической теоріи газовъ слѣдуетъ, что молекулярная теплоемкость одноатомнаго газа при постоянномъ давленіи равна 5 калоріямъ. При постоянномъ объемѣ она на 2 единицы меньше, т. е. равна 3 калоріямъ. Отношеніе этихъ количествъ тепла будетъ $5 : 3$, т. е. 1.66. Если же молекулы газа содержатъ больше одного атома, то потребуются большіе количества тепла для полученія того же повышенія температуры, такъ какъ тепло расходуется не только на движенія самыхъ молекулъ, но и для усиленнаго движенія атомовъ внутри каждой молекулы, и получается отношеніе $\frac{5+m}{3+m}$, гдѣ m — увеличеніе этой затраты тепла; отношеніе дѣлается меньше 1.66. Опредѣляя это отношеніе (что проще всего достигается путемъ опредѣленія скорости распространенія звука въ данномъ газѣ, о чемъ подробнѣе въ курсѣ физики), можно опредѣлить число атомовъ въ молекулѣ. Для вышеупомянутыхъ газовъ отношеніе это 1.66, т. е. ихъ молекула состоитъ изъ одного атома.

Соединенія азота съ водородомъ.

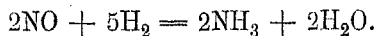
112. Недавно еще извѣстно было только одно соединеніе азота съ водородомъ—амміакъ NH_3 ; въ настоящее время кромѣ амміака извѣстны еще четыре соединенія: гидразинъ (N_2H_4); азотисто-водородная кислота (N_3H), и соединенія ея съ амміакомъ и гидразиномъ; $NH_3 \cdot N_3H$ и $N_2H_4 \cdot N_3H$. Изъ этихъ пяти соединеній наиболѣе важное представляетъ собою амміакъ.

Амміакъ.

Материаломъ для полученія амміака служитъ амміачная вода газовыхъ заводовъ. Газы, образующіеся при сухой перегонкѣ каменнаго угля, пропускаются въ воду, которая растворяетъ содержащійся въ нихъ амміакъ.

Для полученія чистаго амміака, амміачную воду нагрѣваютъ съ известковымъ молокомъ и выдѣляющійся амміакъ пропускаютъ въ кружную сѣрную кислоту; получается кристаллическая сѣрноамміачная соль $(NH_4)_2SO_4$; ее очищаютъ перекристаллизованіемъ и для полученія свободнаго амміака еще разъ перегоняютъ съ известью.

Амміакъ можетъ быть полученъ синтетически по слѣдующимъ способамъ, не имѣющимъ впрочемъ техническаго значенія. Выше (107) былъ указанъ синтезъ амміака непосредственно изъ элементовъ. Можно затѣмъ привести примѣры полученія амміака при непосредственномъ разложеніи его соединеній, напр., при нагреваніи амміачныхъ соединеній нѣкоторыхъ солей, $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{NH}_3$ и $x\text{AgCl} \cdot y\text{NH}_3$. Далѣе, цѣлый рядъ органическихъ азотистыхъ соединеній выдѣляютъ при нагреваніи азотъ въ видѣ амміака. Наконецъ амміакъ образуется при дѣйствіи водорода на нѣкоторыя азотистыя соединенія, напр., при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія на азотную кислоту (HNO_3), или при пропусканіи смѣси окиси азота (NO) и водорода черезъ платиновую чернь:



Полученіе амміака при дѣйствіи свободного азота на водородистыя соединенія не удастся, но онъ можетъ быть полученъ при дѣйствіи водородистыхъ соединеній на азотистыя, примѣромъ чему можетъ служить дѣйствіе воды на азотистый магній (107):



Амміакъ образуется также при гніеніи органическихъ веществъ (кала, мочи и т. п.). При электрическомъ разрядѣ во влажномъ воздухѣ образуется азотноамміачная соль. Послѣдними двумя реакціями объясняется присутствіе слѣдовъ амміака въ воздухѣ.

Физическія свойства. При обыкновенной температурѣ амміакъ—газъ съ характернымъ запахомъ, вызывающимъ слезы. Уд. вѣсъ его 8.5 ($\text{O} = 16$) или 0.589 (воздухъ = 1); 1 литръ NH_3 вѣситъ при 0° и 760 мм. давленія 0.76193 грм. Амміакъ легко сгущается въ жидкость, кипящую при -33.7° и затвердѣвающую при -75° , съ образованіемъ бѣлыхъ прозрачныхъ кристалловъ. Въ водѣ онъ чрезвычайно легко растворимъ; при 0° и нормальномъ давленіи 1 об. воды растворяетъ 1148 объемовъ или 0.875 вѣсовыхъ частей амміака. Уд. вѣсъ раствора амміака въ водѣ уменьшается по мѣрѣ увеличенія концентраціи. Водный растворъ амміака носитъ названіе нашатырнаго спирта.

Испареніе жидкаго амміака сопровождается значительнымъ пониженіемъ температуры. На этомъ основано примѣненіе его для полученія искусственнаго льда. Приборъ, которымъ пользуются для этой цѣли, состоитъ изъ двухъ змѣевиковъ K и V (рис. 40); первый помѣщается въ сосудъ, черезъ который протекаетъ холодная вода, второй—въ сосудъ съ насыщеннымъ

раствором соли. *P*—насос, выкачивающий аммиакъ изъ *C* черезъ клапаны *S*₁ и *S*₂ и нагнетающий его далѣе въ трубку *G* при помощи клапановъ *D*₁ и *D*₂. Аммиакъ, сгущающійся въ жидкость въ змѣевикѣ *K*, переходитъ черезъ кранъ *R* въ змѣевикъ *V*, въ которомъ онъ быстро испаряется и охлаждаетъ соляной растворъ ниже 0°. Если въ охлажденный такимъ образомъ соляной растворъ опустить сосуды съ чистой водою, она въ короткое время замерзаетъ. Машина работаетъ непрерывно.

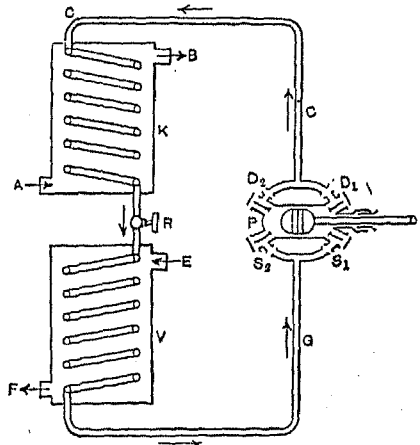
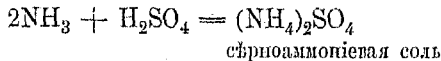
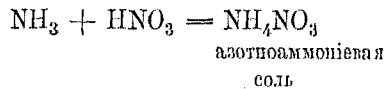
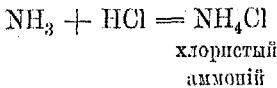
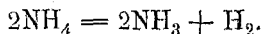


Рис. 40. Ледяная машина.

Химическія свойства. Характерное свойство амміака заключается въ томъ, что онъ съ кислотами соединяется непосредственно съ образованіемъ солей:



Въ этихъ соляхъ (онѣ почти всѣ легко растворимы въ водѣ) группа NH_4 играетъ роль металла; онѣ отвѣчаютъ соответственнымъ соединеніямъ, напр., калия: KCl , KNO_3 , K_2SO_4 , съ замѣною металла группою NH_4 . Эта группа или радикалъ NH_4 получила особое названіе, аммонія. Несмотря на всевозможные опыты, получить эту группу въ свободномъ состояніи не удалось. Однако, если помѣстить амальгаму натрія въ кружкій растворъ напатыря, то ртуть разбухаетъ въ мягкую, губчатую массу, которая уже при обыкновенной температурѣ быстро распадается на аммиакъ и водородъ; она представляетъ собою амальгаму аммонія. Если подѣйствовать на амальгаму натрія іодистымъ аммоніемъ, раствореннымъ въ жидкомъ аммиакѣ при -39° , получается твердая металлическая масса, которая при повышеніи температуры разбухаетъ, разлагаясь на ртуть, 1 объемъ водорода и 2 объема амміака:



Водный раствор амміака обладаетъ сильно щелочной реакціей; этимъ же свойствомъ обладаютъ и влажные пары амміака. Поэтому нужно принять, что въ водѣ имѣется растворъ гидрата окиси аммонія $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$, слѣдовательно имѣются іоны NH_4 и іоны OH , аналогично другимъ раствореннымъ основаниямъ, напр., ѣдкому кали: ($\text{KOH} = \text{K} + \text{OH}$); ср. 234 ¹⁾). Гидратъ окиси аммонія получить, однако, не удалось; при выпариваніи раствора получаются NH_3 и H_2O , чѣмъ и объясняется, что амміакъ при кипяченіи нацѣло выдѣляется изъ воднаго раствора.

Амміакъ на воздухѣ не горитъ, но горитъ въ кислородѣ; при этомъ образуются вода, азотъ, слѣды азотистоамміачной соли NH_4NO_2 .

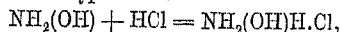
¹⁾ Помимо образованія амальгамы, параллелизмъ группы аммонія со щелочными металлами подтверждается органическими соединениями типа NH_4OH , съ замѣною 4 атомовъ водорода аммонія углеродистыми радикалами. Эти вещества получены въ твердомъ состояніи и по свойствамъ, химическимъ и физическимъ, сходны съ ѣдкимъ кали и ѣдкимъ натромъ. Образование солей въ водныхъ растворахъ, если допустить въ нихъ существованіе водной окиси аммонія NH_4OH или іоновъ NH_4^+ и OH^- , совершенно аналогично образованію солей изъ ѣдкихъ щелочей и кислотъ, напр., $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Точно также и при обменныхъ разложеніяхъ солей аммонія группа аммонія, вполне аналогична щелочнымъ металламъ, переходитъ отъ одной кислоты къ другой, на что указываетъ и приведенное выше сопоставленіе формулъ солей аммонія и щелочныхъ металловъ. Образование водной окиси аммонія и солей при непосредственномъ соединеніи амміака съ водой и кислотами объясняется переходомъ азота трехатомнаго (трехэквивалентнаго), каковымъ онъ является въ свобод-

номъ амміакѣ, въ пятиатомный, т. е. $\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{H} & + & \text{H} \\ \diagdown \text{H} & \text{H} \end{matrix} \text{O} = \text{H} \begin{matrix} \diagup \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ \diagdown \end{matrix} \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{H} \\ | \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{matrix}$, или

$\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ \diagdown \end{matrix} + \text{HCl} = \text{H} \begin{matrix} \diagup \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ \diagdown \end{matrix} \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \\ \diagdown \end{matrix}$, причемъ въ томъ и другомъ случаѣ образуется

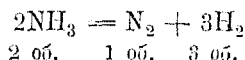
группа аммонія на счетъ амміака и одного атома водорода воды или кислоты. При нагреваніи сухихъ солей аммонія происходитъ распаденіе группы аммонія съ обратнымъ образованіемъ амміака и кислоты.

Подобнымъ же образомъ, т. е. съ переходомъ трехатомнаго атома азота въ пятиатомный, образуютъ соли и производныя амміака, гидразинъ, гидроксиламинъ и др., переходя въ радикалы гидрозоній, гидроксиламмоній и т. д. Напр., водный остатокъ гидроксилamina $\text{NH}_2(\text{OH})$ въ образованіи солей не принимаетъ участія; роль металла играетъ группа $\text{NH}_2(\text{OH})\text{H}$, и, напр., хлористоводородная соль гидроксилamina образуется по уравненію:

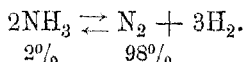


Пер.

и двуокись азота NO_2 . Смѣсь амміака и кислорода сильно взрываетъ при зажиганіи. Амміакъ можетъ окисляться кислородомъ воздуха при содѣйствіи бактерій (въ пахатной землѣ), съ образованіемъ азотной кислоты HNO_3 . Хлоръ при пропусканіи въ газообразный амміакъ загорается, съ образованіемъ N_2 и HCl ; причемъ послѣдняя, соединяясь съ избыткомъ амміака, образуетъ хлоридъ (аммоніакъ) (NH_4Cl). Водородъ амміака можетъ быть замѣщенъ металлами; напр., магній сгораетъ въ амміакѣ съ образованіемъ Mg_3N_2 . При пропусканіи NH_3 надъ сплавленнымъ калиемъ или натріемъ образуется NH_2K и NH_2Na (калій-амидъ и натрій-амидъ). Эти и аналогичныя соединенія металловъ разлагаются водою, съ обратнымъ образованіемъ NH_3 , и окиси или гидрата окиси металла. Дѣйствіемъ высокой температуры (при пропусканіи индукціонныхъ искръ) NH_3 почти нацѣло разлагается на элементы, причемъ объемъ его удваивается:



И наоборотъ, подъ вліяніемъ индукціонныхъ искръ азотъ можетъ соединяться съ водородомъ съ образованіемъ NH_3 (107); равновѣсіе наступаетъ послѣ образованія 2% амміака. Слѣдовательно, по этому способу разложить болѣе 98% амміака невозможно:



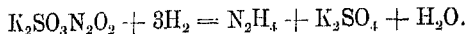
Тѣмъ не менѣе $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ можно нацѣло превратить въ 2NH_3 при помощи индукціонныхъ искръ, въ присутствіи кислоты. Въ этомъ случаѣ отъ газообразной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ все время снимается амміакъ: въ остающейся смѣси газовъ снова образуется NH_3 для поддержанія равновѣсія и т. д., пока весь азотъ не соединится съ водородомъ.

113. Составъ амміака. Если подвергнуть электролизу водный растворъ амміака (къ которому прибавлено немного поваренной соли, для лучшей электропроводности), образуется азотъ и водородъ въ отношеніи 1:3; отсюда слѣдуетъ, что въ молекулѣ амміака на 1 атомъ N должны заключаться 3 атома водорода, поэтому эмпирическая формула амміака NH_3 . А такъ какъ удѣльный вѣсъ газообразнаго амміака = 8.5 ($\text{H} = 1$), молекулярный вѣсъ его 17, и формула NH_3 выражаетъ собою молекулу амміака.

Гидразинъ или діамидъ N_2H_4 .

114. Это соединеніе можетъ быть получено при дѣйствіи сѣрнистой кислоты на азотистокалиевую соль. При этомъ образуется соединеніе состава

$K_2SO_3N_2O_2$, (т. е. соединеніе окиси азота съ сѣрнистокалиевою солью); при возобновленіи его въ водномъ растворѣ амальгамою натрія получается гидразинъ:



Легче и удобнѣе получается гидразинъ изъ органическаго соединенія, амидогуанидина, изъ цианистаго калия, или дѣйствіемъ хлорноватпестонатріевои соли на мочевины (см. Орг. Химію).

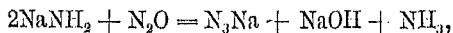
При дробной перегонкѣ воднаго раствора гидразина получается гидратъ состава $N_2H_4 \cdot H_2O$, кипящій безъ разложенія при 118.5° ; при обыкновенной температурѣ онъ жидокъ, ниже -40° затвердѣваетъ.

По *Лобри-де-Гурюму* безводный гидразинъ можетъ быть полученъ отнятіемъ воды отъ гидрата посредствомъ окиси баріа и перегонкою подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Онъ представляетъ собою при обыкновенной температурѣ жидкость, кипящую при обыкновенномъ давленіи при 113.5° ; плавится при 1.4° . Удельный вѣсъ при 15° 1.014. Съ водою онъ соединяется съ выдѣленіемъ тепла и образуетъ указанный выше гидратъ. Свободный гидразинъ и его водный растворъ являются сильными возстановителями; свободный гидразинъ медленно окисляется на воздухѣ, энергично реагируетъ съ галогенами и т. д.; водный растворъ при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ свободные металлы изъ растворовъ солей жѣлѣза, ртути, серебра и др.

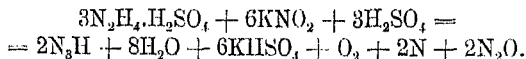
Подобно аммиаку, гидразинъ соединяется съ кислотами съ образованіемъ солей: $N_2H_4 \cdot HCl$ и $N_2H_4 \cdot 2HCl$, т. е. съ одной и двумя молекулами одноосновной кислоты; водный растворъ гидразина имѣетъ сильно щелочную реакцію. Соли гидразина въ водѣ легко растворимы, кромѣ довольно трудно растворимой соли сѣрной кислоты (характерна для гидразина).

Азотистоводородная кислота N_3H .

115. Это интересное соединеніе впервые получено (какъ и гидразинъ), *Курциусомъ* изъ органическихъ веществъ; оно можетъ быть получено и изъ неорганическихъ веществъ, пропускаемъ при высокой температурѣ закиси азота надъ натрій-амидомъ $NaNH_2$:



или обработкою сѣрнокислаго гидразина (114) азотистой кислотой:



Свободная кислота въ водномъ растворѣ получается лучше всего перегонкою свинцовой соли азотистоводородной кислоты $Pb(N_3)_2$ съ разведенной сѣрной кислотой.

Чистая N_3H представляетъ собою жидкость съ рѣзкимъ и непріятнымъ запахомъ, кипящую при 37° ; она крайне взрывчата даже въ водныхъ растворахъ.

Азотистоводородная кислота представляетъ нѣкоторую аналогію съ галогеноводородными кислотами; подобно имъ она образуетъ трудно растворимыя соли серебра, закиси ртути и свинца (азиды), растворимыя однако въ

крѣпкихъ минеральныхъ кислотахъ (AgCl въ нихъ не растворимо). Соли эти также крайне взрывчаты, поэтому очень опасны; наименѣе опасна соль натрія (NaN_3). Однопроцентный водный растворъ кислоты ионизированъ всего на 0.008; N_3H поэтому довольно слабая кислота. Со многими металлами она выдѣляетъ водородъ, напр., съ Fe , Zn , Cd и Mg . Характерно для азидовъ то, что всѣ они кристаллизуются безъ воды и при нагреваніи разлагаются съ образованіемъ свободного металла.

Соединенія азота съ галогенами.

116. При дѣйствіи газообразнаго хлора на крѣпкій растворъ напятиря образуются маслянистыя капли хлористаго азота; собирать его удобнѣе всего въ свищовую чашечку, поставленную подъ отверстіе колбы, наполненной газообразнымъ хлоромъ и опрокинутой въ нагрѣтый до $30 - 40^\circ$ растворъ напятиря. По *Гаттерману*, полученный такимъ образомъ хлористый азотъ содержитъ кромѣ азота и хлора еще водородъ; при вторичной обработкѣ хлоромъ получается чистый хлористый азотъ состава NCl_3 въ видѣ желтаго масла съ непріятнымъ и рѣзкимъ запахомъ, удѣльнаго вѣса 1.65. Это одно изъ самыхъ опасныхъ веществъ, по своей чрезвычайно сильной взрывчатости. Взрываетъ оно перѣдко само собою безъ всякой видимой причины; всегда взрываетъ въ прикосновеніи съ нѣкоторыми органическими веществами (напр., скипидаромъ). NCl_3 растворяется съ желтымъ цвѣтомъ въ сѣроуглеродѣ, бензолѣ и т. п. жидкостяхъ. Такіе растворы довольно безопасны и разлагаются на солнечномъ свѣтѣ.

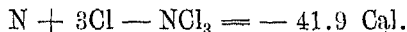
Крѣпкая соляная кислота разлагаетъ хлористый азотъ по уравненію:



Водный растворъ амміака разлагаетъ его по уравненію;



Хлористый азотъ представляетъ собою соединеніе сильно эндотермическое:



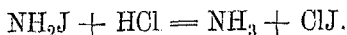
117. Йодистый азотъ. Извѣстно нѣсколько соединеній, состоящихъ изъ азота, іода и водорода; то или другое соединеніе получается въ зависимости отъ того, какимъ образомъ дѣйствовать амміакомъ на іодъ. Если смѣшать растворъ іода KI съ растворомъ амміака, получается большей частью осадокъ состава NJ_2H ; при

нѣсколько измѣненныхъ условійхъ выдѣляется осадокъ состава $N_2J_3H_3$ (т. е. $NH_3 + NJ_3$), который при продолжительной обработкѣ водою разлагается на NH_3 и NJ_3 . Эти соединенія также очень взрывчаты.

Второй способъ получения заключается въ обработкѣ мелко растертаго іода растворомъ амміака. Полученное по этому способу вещество еще болѣе взрывчато; оно взрываетъ иногда еще во влажномъ состояніи, при промываніи водою или при дѣйствіи соляной кислоты. Въ прикосновеніи съ растворомъ амміака оно прочно.

Если обработать іодомъ жидкій амміакъ при температурахъ отъ -80° до -30° , получается соединеніе трехіодистаго аммонія съ нѣсколькими молекулами амміака; оно постепенно разлагается съ выдѣленіемъ амміака.

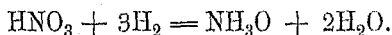
Іодистый азотъ разлагается разбавленной соляной кислотой, съ образованіемъ амміака и хлористаго іода:



NH_2J также соединеніе эндотермическое.

Гидроксиламинъ NH_2OH .

118. Гидроксиламинъ образуется при возстановленіи многихъ кислородныхъ соединеній азота въ качествѣ промежуточнаго продукта, до полнаго возстановленія ихъ въ амміакъ, напр., при дѣйствіи разбавленной азотной кислоты на олово; возстановленіе обусловливается въ этомъ случаѣ выдѣляющимся при реакціи водородомъ:



NH_2OH удобнѣе получается электролитическимъ возстановленіемъ азотной кислоты, растворенной въ сѣрной кислотѣ.

Въ безводномъ состояніи свободный гидроксиламинъ полученъ *Добринде-Брюинномъ*; для этой цѣли хлористоводородная соль гидроксиламина, растворенная въ абсолютномъ метиловомъ (древесномъ) спиртѣ, обрабатывается метилатомъ натрія, причемъ получается растворъ свободного гидроксиламина въ древесномъ спиртѣ. При помощи фильтрованія отдѣляютъ осадокъ хлористаго натрія, затѣмъ отгоняютъ спиртъ при обыкновенномъ давленіи; остающійся свободный NH_2OH очищается дробной перегонкой подъ уменьшеннымъ давленіемъ. Это твердое, кристаллическое вещество, плавящееся при 30° и кипящее подъ давленіемъ въ 60 мм. при 70° . При нагрѣваніи на воздухѣ оно взрываетъ, съ желтымъ пламенемъ.

Гидроксиламинъ легко растворимъ въ водѣ; растворъ его имѣетъ сильно щелочную реакцію; образуетъ соли, подобно аммиаку, т. е. присоединяясь къ кислотамъ: $\text{NH}_2.\text{OH}.\text{HCl}$; $\text{NH}_2.\text{OH}.\text{HNO}_3$ и т. д. Эти соли довольно прочны: хлористоводородную соль слѣдуетъ сохранять надъ известью, вслѣдствіе того, что она обладаетъ свойствомъ медленно разлагаться на хлористый водородъ и гидроксиламинъ, причемъ свободная соляная кислота каталитически ускоряетъ это разложеніе. Если образовавшаяся соляная кислота поглощается известью, разложеніе замедляется и дѣлается почти незамѣтнымъ. Свободный гидроксиламинъ и его водный растворъ непрочно, особенно въ присутствіи щелочей, и легко разлагаются на аммиакъ, воду и азотъ.

Характерны для гидроксиламина его сильныя восстановительныя свойства; изъ щелочного раствора соли окиси мѣди онъ выдѣляетъ при обыкновенной температурѣ желтоватокрасную закись мѣди, даже въ довольно слабыхъ растворахъ; восстанавливаетъ сулему (HgCl_2) въ каломель (HgCl), изъ раствора азотносеребряной соли (AgNO_3) выдѣляетъ металлическое серебро.

Характерна для гидроксиламина его способность вступать съ нѣкоторыми органическими соединеніями въ реакцію съ образованіемъ такъ называемыхъ оксимовъ (см. „Орг. Хим.“).

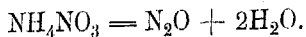
Характерна еще слѣдующая реакція: растворъ желѣзнаго купороса осаждаютъ избыткомъ фѣдлага натра, нагреваютъ и прибавляютъ гидроксиламинъ (или соль его); получается красный осадокъ гидрата окиси желѣза, такъ какъ гидроксиламинъ въ щелочной средѣ восстанавливается до аммиака и окисляетъ зеленую закись желѣза въ окись. Если же подкислить растворъ и снова прибавить гидроксиламинъ, растворъ обезцвѣчивается вслѣдствіе восстановленія соли окиси желѣза въ соль закиси желѣза т. е. въ этомъ случаѣ происходитъ окисленіе гидроксиламина.

Соединенія азота съ кислородомъ.

119. Сюда относятся слѣдующія соединенія: закись азота (N_2O); окись азота (NO); азотистый ангидридъ (N_2O_3); двуокись азота (NO_2); азотноватый ангидридъ (N_2O_4) и азотный ангидридъ (N_2O_5).

Закись азота N_2O .

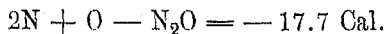
Закись азота не можетъ быть получена синтетически изъ элементовъ; обыкновенно получается при нагреваніи азотноаммиачной соли до температуръ около 250° :



Полученіе закиси азота изъ азотноамміачной соли аналогично полученію азота изъ азотистоамміачной соли (107). При нагрѣваніи выше 250° закись азота отчасти разлагается.

Физическія свойства. Закись азота — газъ безъ цвѣта и запаха; сжатая въ жидкость, она кипитъ при —87° и затвердѣваетъ при —102°. При испареніи жидкой закиси азота получается сильное охлажденіе, подъ уменьшеннымъ давленіемъ оно можетъ достигнуть —140°. Удѣльный вѣсъ закиси азота 1.52 (воздухъ = 1), или 21.89 (Н = 1). 1 литръ газообразной закиси азота при 0° и 760 мм. давленія вѣситъ 1.9657 грм. Въ водѣ она сравнительно растворима; 1 объемъ воды растворяетъ при 0° 1.305 объемовъ газа; поэтому его собираютъ надъ теплою водою. Въ спиртѣ закись азота еще болѣе растворима.

Химическія свойства. Закись азота поддерживаетъ горѣніе. Фосфоръ, уголь, тлѣющая лучина сгораютъ въ ней какъ въ кислородѣ; смѣсь закиси азота съ водородомъ взрываетъ при зажиганіи подобно гремучему газу, хотя и немного слабѣе. Эти свойства могутъ при поверхностномъ изслѣдованіи дать поводъ смѣшать закись азота съ кислородомъ, отъ котораго однако ее легко отличить благодаря тому, что при смѣшеніи съ NO закись азота не образуетъ бурныхъ паровъ (120), а послѣ горѣнія въ ней различныхъ веществъ остается свободный азотъ. Слабо горящая сѣра въ закиси азота потухаетъ. Закись азота соединеніе эндотермическое:



Бертело замѣтилъ, что вещества эндотермическія вообще обладаютъ свойствомъ разлагаться со взрывомъ; въ данномъ случаѣ, взрывъ можно произвести гремучей ртутью.

Это явленіе вполнѣ понятно. При разложеніи эндотермическихъ соединеній выдѣляется тепло. Далѣе, извѣстно (12, 104), что при повышеніи температуры химическія реакціи ускоряются. Положимъ, что неожиданное разложеніе происходитъ въ какой нибудь точкѣ внутри массы эндотермическаго соединенія; окружающія молекулы вслѣдствіе этого нагрѣваются и также разлагаются съ еще большимъ выдѣленіемъ тепла и т. д. Вся масса попадаетъ, такимъ образомъ, въ условія мгновеннаго разложенія, т. е. взрываетъ. Для этого необходимо только, чтобы первый толчекъ былъ достаточно силенъ для разложенія такого числа молекулъ, чтобы выдѣленное

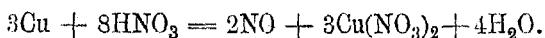
ими тепло могло нагрѣть окружающія молекулы до требуемой температуры разложенія.

Закись азота производитъ при вдыханіи опьяненіе, отсюда его названіе „веселящій газъ“ и его примѣненіе при легкихъ операціяхъ для анестезіи.

Составъ закиси азота. Подъ вліяніемъ индукціонныхъ искръ, закись азота разлагается на азотъ и кислородъ; 1 объемъ ея даетъ послѣ разложенія $1\frac{1}{2}$ объема смѣси этихъ газовъ. При горѣніи въ закиси азота калия или натрія образуются K_2O или Na_2O и азотъ безъ измѣненія объема; обѣ эти реакціи приводятъ къ формулѣ N_2O , которой отвѣчаетъ и плотность, по теоріи $\frac{2 \times 14 + 16}{2}$ равна 22 ($H = 1$), между тѣмъ какъ плотность, опредѣленная опытнымъ путемъ, равна 21.89.

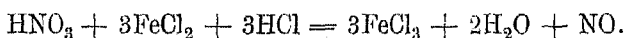
Окись азота NO.

120. Окись азота получается возстановленіемъ азотной или азотистой кислотъ. Обыкновенно дѣйствуютъ азотной кислотой на мѣдь или же обливаютъ мѣдь (въ видѣ тонкой жести) насыщеннымъ растворомъ селитры и осторожно по каплямъ прибавляютъ крѣпкой сѣрной кислоты (127). Реакція идетъ по уравненію:



При этомъ водородъ, который долженъ былъ выдѣляться изъ азотной кислоты, возстановляетъ другую часть ея до окиси азота.

Для возстановленія азотной кислоты или ея солей до окиси азота NO можно съ успѣхомъ примѣнять кипящій растворъ хлористаго желѣза $FeCl_2$ въ соляной кислотѣ, причемъ хлористое желѣзо переходитъ въ хлорное желѣзо $FeCl_3$:



Совершенно чистая окись азота получается при прибавленіи къ смѣси желтой синильной соли (желѣзистоокиснеродистаго калия), азотистокалиевой соли и уксусной кислоты:



желтая си- вильная соль	азоти- стока- ліевая соль	уксусная кислота	красная синильная соль	уксусно- калиевая соль
-------------------------------	------------------------------------	---------------------	------------------------------	------------------------------

Физическія свойства. Окись азота—бесцвѣтный газъ, удѣльнаго вѣса 1.039 (воздухъ = 1). Сгущается въ синюю жидкость, кипящую при обыкновенномъ давленіи при -153.6° ; критическая температура ея 93.5° , критическое давленіе 71.2 атмосферы. Въ водѣ мало растворима, легко растворяется въ растворѣ желѣзнаго купороса FeSO_4 , окрашивая его въ темнокоричневый цвѣтъ, хотя желѣзный купоросъ слабозеленаго цвѣта, а окись азота бесцвѣтна. Это окрашиваніе, вѣроятно, обуславливается образованіемъ комплекснаго іона, въ составъ котораго входятъ желѣзо и NO .

Химическія свойства. Для окиси азота характерно то, что при дѣйствіи кислорода она тотчасъ же окисляется до двуокиси азота NO_2 , представляющей собою красноватобурный газъ.

При красномъ каленіи окись азота разлагается на двуокись азота и свободный азотъ; при нагрѣваніи съ водородомъ взрыва не происходитъ; смѣсь сгораетъ бѣлымъ пламенемъ, съ образованіемъ азота и воды. Если внести въ окись азота горящій фосфоръ, онъ продолжаетъ горѣть; горящая свѣча въ ней тухнетъ; сѣра и уголь не горятъ. Смѣсь NO съ парами сѣроуглерода горитъ яркимъ синимъ пламенемъ, богатымъ химически дѣйствующими лучами.

Окись азота сильно эндотермическое соединеніе; при дѣйствіи гремучей ртuti взрываетъ (119). Выше (103) было указано, что она образуется при очень высокихъ температурахъ. *Нернстъ* нацѣль, что реакція $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ вполнѣ подчиняется законамъ дѣйствія химическихъ массъ (49); установлено, что образованіе окиси азота изъ компонентов и распаденіе являютъ бимолекулярной реакціей. Уже при 1500° замѣтно образованіе окиси азота; при 2200° получается приблизительно 1 об. процентъ.

Образованіе и разложеніе NO происходитъ значительно медленнѣе, чѣмъ это наблюдается при озонѣ; поэтому при кратковременномъ нагрѣваніи и охлажденіи получается озонъ; если же нагрѣваніе и охлажденіе болѣе продолжительны, получается только окись азота, которая медленнѣе образуется и медленнѣе разлагается, тогда какъ озонъ при медленномъ охлажденіи снова разрушается. Это видно изъ опыта: если медленно (со скоростью менѣе 7 м. въ секунду для влажнаго воздуха) пропускать токъ воздуха на раскаленный стерженець *Нернста* (36), образуется NO ; если пропускать быстрый токъ, получается озонъ.

Составъ окиси азота. При нагрѣваніи натрія въ опредѣленномъ объемѣ окиси азота образуются окись натрія и азотъ, зани-

мающий ровно половину первоначального объема окиси азота. Удельный вес окиси азота ($H = 1$), молекулярный вес следовательно равен 30. Согласно указанному разложению в окиси азота содержится 1 атом азота (14 весовых частей), и следовательно 16 весовых частей или 1 атом кислорода; поэтому формула ее NO .

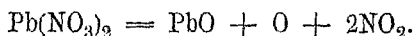
Так как азот может быть трехатомным или пятиатомным элементом (напр., в нашатырь), а кислород двуатомный, следует принять в NO одну свободную единицу сродства: $N=O$; то же самое имеем и для NO_2 . Такие свободные единицы сродства встречаются очень редко.

Азотистый ангидрид N_2O_3 .

121. N_2O_3 известен только при низкой температурѣ; получается в видѣ синей жидкости при пропускании при -21° окиси азота в жидкій N_2O_4 . В твердом видѣ N_2O_3 синеватого цвѣта и плавится при -111° , съ образованіемъ темносиней жидкости. Газообразный азотистый ангидридъ почти нацѣло разлагается при низкой температурѣ на NO_2 и NO . При дѣйствіи мышьяковистаго ангидрида (As_2O_3) на азотную кислоту (удѣльнаго веса 1.3) получается смѣсь газовъ, которая по составу довольно близко отъвѣчаетъ N_2O_3 , т. е. состоитъ изъ $NO_2 + NO$.

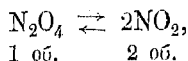
Двуокись азота NO_2 и азотноватый ангидридъ N_2O_4 .

122. NO_2 получается при дѣйствіи кислорода на окись азота, или лучше при нагреваніи хорошо высушенной азотносвинцовой соли:



Двуокись азота—газъ интенсивнаго темнубураго цвѣта; при пропускании в сильно охлажденный сосудъ, она сгущается в свѣтложелтую жидкость, которая застываетъ при -20° в безцвѣтные кристаллы, плавящіяся при -12° . При нагреваніи жидкость принимаетъ болѣе темное окрашиваніе и при $+26^\circ$ закипаетъ, переходя снова в коричневый газъ. Опредѣленіе плотности его при $+26^\circ$ даетъ величину 38.0, тогда какъ по расчету для N_2O_4 требуется 45.9, а для NO_2 22.9 ($H=1$). Полученная опытнымъ путемъ величина находится между этими двумя теоретическими числами; поэтому нужно принять, что при температурѣ 26° газъ состоитъ частью изъ молекулъ N_2O_4 и частью изъ молекулъ NO_2 , причемъ, по вычисленію, в немъ 34.4% молекулъ N_2O_4 . Съ повышеніемъ температуры плотность уменьшается, и около 150° она становится

постоянной, равной 22.9. Мы имѣемъ слѣдовательно въ этомъ случаѣ диссоціацію молекулъ N_2O_4 по уравненію:



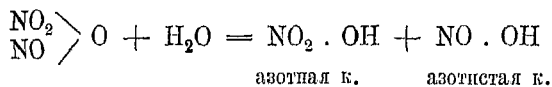
и, вслѣдствіе того, что съ возрастаніемъ диссоціаціи цвѣтъ газа становится темнѣе, нужно допустить, что NO_2 темнубураго цвѣта, а N_2O_4 безцвѣтенъ, подобно двуокиси азота въ твердомъ видѣ. По интенсивности окрашиванія можно въ данномъ случаѣ не только судить о степени диссоціаціи, но и съ извѣстной точностью даже количественно опредѣлять ее.

По 51 состояніе равновѣсія выразится уравненіемъ:

$$P - x = kx^2,$$

гдѣ P общее давленіе газовой смѣси, x давленіе NO_2 . Изъ этого уравненія слѣдуетъ (51), что диссоціація (при постоянной температурѣ) должна зависѣть отъ давленія, что и наблюдается на самомъ дѣлѣ. То же самое слѣдуетъ и изъ правила *Ле-Шателье* (102).

При соединеніи азотноватаго ангидрида N_2O_4 съ водой или лучше со щелочами, образуются азотистая и азотная кислоты; поэтому N_2O_4 можно разсматривать какъ смѣшанный ангидридъ обѣихъ этихъ кислотъ:



NO_2 и N_2O_4 являются сильными окислителями; многія вещества горятъ въ ихъ парахъ; изъ растворимыхъ іодистыхъ металловъ они выдѣляютъ свободный іодъ.

Составъ двуокиси азота можетъ быть выведенъ на основаніи уравненія его образованія $2NO + O_2$ и на основаніи плотности пара.

Азотный ангидридъ N_2O_5 .

123. N_2O_5 можетъ быть полученъ при дѣйствіи хлора на азотосеребряную соль или при перегонкѣ дымящей азотной кислоты съ фосфорнымъ ангидридомъ. Это твердое, кристаллическое, безцвѣтное вещество; плавится при 30° и разлагается при 45° — 50° , выдѣляя бурные пары. При быстромъ нагреваніи разложеніе получаетъ характеръ взрыва; иногда азотный ангидридъ взрываетъ самъ собою, почему его и нельзя долго сохранять.

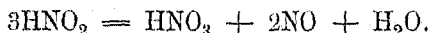
Азотный ангидридъ сильно эндотермическое соединеніе, чѣмъ (согласно 119) и можетъ быть объяснена его способность взрывать; при этомъ слѣдуетъ имѣть въ виду, что разложеніе его уже при обыкновенной температурѣ происходитъ достаточно энергично для разложенія и соседнихъ молекулъ.

Съ водой азотный ангидридъ соединяется съ выдѣленіемъ большого количества тепла и образуетъ азотную кислоту. Какъ и слѣдовало ожидать, онъ представляетъ собою сильный окислитель; напр., фосфоръ и калий сгораютъ съ сильнымъ свѣтомъ въ слабо нагрѣтомъ азотномъ ангидридѣ.

Составъ азотнаго ангидрида устанавливается нагрѣваніемъ съ мѣдными опилками, причемъ образуется азотъ въ количествѣ, отвѣчающемъ формулѣ N_2O_5 .

Кислородныя кислоты азота.

124. Кислородныхъ кислотъ азота извѣстно четыре: азотноватистая кислота ($H_2N_2O_2$); нитрогидроксиламиновая кислота ($H_2N_2O_3$); азотистая кислота (HNO_2) и азотная кислота (HNO_3); азотистая кислота извѣстна только въ разбавленномъ водномъ растворѣ, послѣднія двѣ кислоты въ безводномъ состояніи. Изъ указанныхъ выше кислородныхъ соединеній азота не всѣ имѣютъ свойства кислотныхъ ангидридовъ; безспорнымъ ангидридомъ можно считать азотный ангидридъ (N_2O_5); N_2O_4 можетъ быть разсматриваемъ какъ смѣшанный ангидридъ азотной и азотистой кислотъ (122). При смѣшеніи N_2O_3 при низкой температурѣ съ водой въ растворѣ получается азотистая кислота, которая уже при обыкновенной температурѣ, скорѣе при нагрѣваніи, разлагается на азотную кислоту и окись азота:



Нитрогидроксиламиновая кислота, отвѣчающая окиси азота, NO , не получается изъ воды и окиси азота; неизвѣстна кислота, отвѣчающая закиси азота, N_2O , хотя азотноватистая кислота имѣетъ формулу $N_2O + H_2O = H_2N_2O_2$, и при нагрѣваніи образуетъ закись азота. Получить изъ N_2O и H_2O азотноватистую кислоту до сихъ поръ не удалось.

Азотноватистая кислота $H_2N_2O_2$.

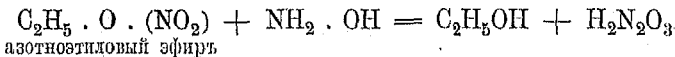
125. Азотноватистая кислота образуется при дѣйствіи раствора гидроксиламина въ древесномъ спиртѣ на азотистый ангидридъ (N_2O_3). Послѣ нейтрализованія раствора, при дѣйствіи азотносеребряной соли осаждается желтая, трудно растворимая серебряная соль $Ag_2N_2O_2$. Свободная кислота получается изъ нея при обработкѣ эфиромъ, насыщеннымъ хлористымъ водо-

родомъ; эфиру даютъ испариться, и кислота остается въ видѣ бѣлыхъ кристаллическихъ листочковъ, очень сильно взрывающихся и легко растворимыхъ въ водѣ. Пониженіе температуры замерзанія воднаго раствора даетъ молекулярную формулу $H_2N_2O_2$. При нагреваніи воднаго раствора происходитъ почти полное разложеніе кислоты на закись азота и воду. Водный растворъ кислоты (получаемый внесеніемъ серебряной соли на холоду въ слабую соляную кислоту) выдѣляетъ изъ іодистаго калия іодъ не сразу, но черезъ нѣкоторое время, вѣроятно, вслѣдствіе разложенія азотноватистой кислоты съ образованіемъ азотистой кислоты.

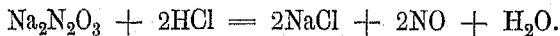
Азотноватистая кислота принадлежитъ къ числу слабыхъ кислотъ; водный растворъ ея слабо проводитъ электрическій токъ. Извѣстны кислоты и среднія соли.

Нитрогидроксиламиновая кислота $H_2N_2O_3$.

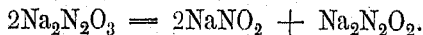
Выше уже указано, что эта кислота въ свободномъ состояніи не получена, извѣстны только ея соли. Натріевая соль получается при взаимодействіи спиртового раствора алкоголята натрія и гидроксиламина съ азотно-этиловымъ эфиромъ:



Алкоголятъ прибавляется для непосредственнаго переведенія кислоты въ ея натріевую соль. При выдѣленіи свободной кислоты прибавленіемъ болѣе сильной кислоты, она разлагается по уравненію:

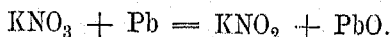


При нагреваніи воднаго раствора натріевой соли получается азотистонатріевая соль и закись азота. При сплавленіи сухая соль разлагается на азотистонатріевую соль и азотноватистонатріевую соль:



Азотистая кислота HNO_2 .

126. Выше было упомянуто, что эта кислота извѣстна только въ разбавленномъ водномъ растворѣ при обыкновенной или низкой температурѣ; соли ея, однако, прочны и получаютъ обыкновенно изъ азотнатріевой или азоткалиевой солей; при нагреваніи онѣ выдѣляютъ кислородъ и переходятъ въ соли азотистой кислоты; разложеніе идетъ легче, если прибавить для отнятія кислорода свинецъ:



Соли азотистой кислоты легко растворимы в водѣ, за исключеніем азотистосеребряной соли AgNO_2 , которая при обыкновенной температурѣ довольно трудно растворима; она получается в видѣ желтаго кристаллическаго осадка при смѣшеніи раствора какой либо соли азотистой кислоты съ крѣпкимъ растворомъ азотосеребряной соли.

При дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на соли азотистой кислоты происходитъ тотчасъ выдѣленіе красныхъ паровъ; этимъ соли азотистой кислоты отличаются отъ солей азотной кислоты, такъ какъ послѣднія красныхъ паровъ въ этихъ условіяхъ не образуютъ. Можно принять, что при этой реакціи вначалѣ выдѣляется свободная азотистая кислота, которая затѣмъ непосредственно распадается на воду и азотистый ангидридъ; послѣдній съ своей стороны распадается на $\text{NO}_2 + \text{NO}$, причемъ NO присоединяетъ кислородъ изъ воздуха и образуетъ NO_2 ; такимъ образомъ красныя пары состоятъ исключительно изъ двуокиси азота, NO_2 .

Если облить твердую азотисолятриевую соль разведенной сѣрной кислотой, выдѣляется безцвѣтный газъ, который на воздухѣ бурлитъ, и также состоитъ изъ смѣси NO и NO_2 (или N_2O_4). До соприкосновенія съ воздухомъ онъ безцвѣтенъ, такъ какъ краснотуря двукисъ азота въ немъ сильно разбавлена безцвѣтной окисью азота и кромѣ того часть двуокиси азота находится в видѣ слабо окрашенной N_2O_4 (122).

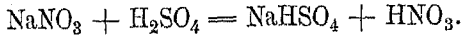
Если къ очень разбавленному раствору соли азотистой кислоты прибавить эквивалентное количество сѣрной кислоты, образуется разбавленный растворъ свободной азотистой кислоты. Этотъ растворъ можетъ дѣйствовать какъ окислитель и какъ восстановитель. Примѣрами окислительнаго дѣйствія могутъ служить: выдѣленіе іода изъ раствора іодистаго калия, окисленіе сѣрнистой кислоты въ слабомъ растворѣ въ сѣрную кислоту, окисленіе сѣрножелезистой соли FeSO_4 въ сѣрножелезную соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, переходъ желтой синильной соли въ красную и т. д. Во всѣхъ этихъ случаяхъ образуются низшія степени окисленія азота, главнымъ образомъ NO . Примѣромъ восстановительнаго дѣйствія (причемъ азотистая кислота окисляется въ азотную) можетъ служить обезцвѣчиваніе раствора марганцовокалиевой соли KMnO_4 въ сѣрнокисломъ растворѣ:



Этой реакціей пользуются для количественнаго (объемнаго) опредѣленія содержанія азотистой кислоты въ растворахъ.

Азотная кислота HNO_3 .

127. Азотная кислота готовится заводскимъ способомъ, такъ какъ находитъ частое примѣненіе въ техникѣ; напр., въ производствѣ органическихъ красокъ она примѣняется въ большихъ количествахъ. Полученіе ея въ техникѣ основано на разложеніи чилийской селитры (NaNO_3) крѣпкой сѣрной кислотою:



Въ чугунную реторту (рис. 41) помещаютъ селитру и сѣрную кислоту (камерную) въ пропорціяхъ по указанному выше уравненію, съ небольшимъ, впрочемъ, избыткомъ сѣрной кислоты, такъ

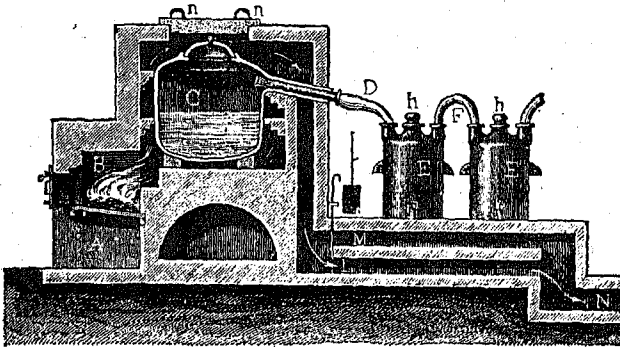


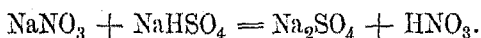
Рис. 41. Полученіе азотной кислоты.

какъ въ этомъ случаѣ остатки (огарки) легче удаляются изъ реторты по окончаніи перегонки.

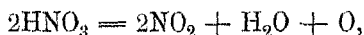
Реторта соединена съ нѣсколькими каменными сосудами, (EE') въ послѣдовательномъ порядкѣ, содержащими небольшое количество воды, и служащими для сгущенія азотной кислоты. Послѣдній приемникъ сообщается съ башней, наполненной кусками кокса, на которые пускается струя воды, растворяющей несгущенные въ приемникахъ пары азотной кислоты. При перегонкѣ получается азотная кислота удѣльнаго вѣса 1,35, съ содержаніемъ 60% гидрата HNO_3 . Если селитру предварительно высушить и разлагать ее крѣпкой сѣрной кислотою (не камерною), получается почти 100% азотная кислота, удѣльнаго вѣса 1,52.

Иногда на 2 мол. селитры берутъ 1 мол. сѣрной кислоты, реакція при осторожномъ нагреваніи идетъ вначалѣ по выше приведенному уравненію. Если смѣсь нагрѣть сильнѣе, происходитъ об-

мѣнное разложение между образовавшейся ранѣе кислой сѣрнатривой солью NaHSO_4 и второй молекулой NaNO_3 , съ образованіемъ азотной кислоты:



При этомъ часть азотной кислоты разлагается по уравненію:



пары NO_2 растворяются въ перегоняющейся азотной кислотѣ, и получается красная жидкость удѣльнаго вѣса 1.52—1.54, сильно дымящая на воздухѣ, называемая красной, дымящей азотной кислотой.

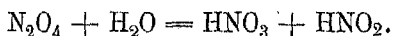
Въ послѣднее время перегонку селитры съ сѣрной кислотой ведутъ въ вакуумѣ, причемъ выходъ кислоты дѣлается почти теоретическимъ, и кислота получается почти безъ содержанія окисловъ азота.

Азотная кислота образуется въ незначительныхъ количествахъ при нѣкоторыхъ процессахъ горѣнія на воздухѣ, напр., при взрывѣ водорода съ воздухомъ, при пропусканіи индукціонныхъ искръ черезъ влажный воздухъ, при горѣніи амміака и т. п. *Ралэй* показалъ, что азотъ способенъ горѣть. Если между двумя платиновыми остріями установить разность потенциаловъ въ 2000—4000 вольтъ и затѣмъ сблизить эти острія, разрядъ происходитъ по опытамъ *Мутмана* не въ видѣ искръ, но въ видѣ пламени; воздухъ, или вѣрнѣе азотъ, горитъ при этомъ большимъ пламенемъ, съ образованіемъ азотной и азотистой кислотъ. Реакцію эту въ послѣднее время начали примѣнять для технического полученія азотной кислоты изъ воздуха. То обстоятельство, что пламя далѣе не распространяется и реакція ограничивается сферой пламени объясняется тѣмъ, что температура вспышки азота съ кислородомъ значительно выше температуры самого пламени. Кроме того соли азотной кислоты образуются въ почвѣ подъ влияніемъ нѣкоторыхъ видовъ бактерий, которыя являются переносителями кислорода въ тѣхъ случаяхъ, когда органическія азотистыя вещества разлагаются на воздухѣ въ прикосновеніи съ основаніями (известью); это превращеніе въ прежнее время составляло способъ полученія селитры (299).

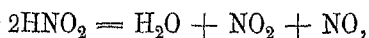
Совершенно иной методъ технического полученія азотной кислоты недавно открытъ *Биркеландомъ* и *Эйде* изъ азота воздуха. Давно уже разрабатывался вопросъ о полученіи азота кислоты изъ этого

неисчислимаго запаса азота, но лишь недавно пришли въ этомъ отношеніи къ благопріятнымъ въ техническомъ отношеніи результатамъ. Разрѣшеніе этого вопроса становилось тѣмъ болѣе существеннымъ, что запасы чилийской селитры сильно истощены, и по приблизительнымъ расчетамъ ихъ можетъ хватить еще лѣтъ на 35, между тѣмъ какъ селитра потребляется въ большихъ количествахъ не только для промышленныхъ цѣлей, но въ сельскомъ хозяйствѣ, въ качествѣ азотистаго удобрения.

Способъ *Биркеланда* и *Эйде* основанъ на давно извѣстномъ фактѣ, что при пропусканіи вольтовой дуги черезъ воздухъ образуются окислы азота. Прежнія попытки примѣненія этой реакціи оставались безуспѣшными, такъ какъ обыкновенная дуга имѣетъ слишкомъ малые размѣры для окисленія сколько-нибудь значительныхъ количествъ азота. Новое устройство приборовъ заключается въ слѣдующемъ: дуга получается между двумя полыми мѣдными стержнями, охлаждаемыми протекающей по нимъ водою, и установленными между полюсами очень сильнаго электромагнита. При переменномъ токѣ дуга получается плоская, въ видѣ диска, достигающаго въ техническихъ аппаратахъ до 2 м. въ діаметрѣ; напряженіе равно 5000 вольтамъ. Этотъ дискъ заключенъ въ особомъ пріемникѣ, черезъ который пропускаютъ быстрый токъ воздуха, причемъ образуется до 2% окиси азота; она соединяется затѣмъ съ кислородомъ и образуетъ двуокись азота, послѣ чего газы пропускаются въ башни, въ родѣ башни Гэй-Люссака въ производствѣ сѣрной кислоты, и здѣсь съ водою, образуются азотная и азотистая кислоты:



Послѣдняя при сгущеніи жидкости распадается по уравненію;



причемъ NO_2 (N_2O_4) снова даетъ HNO_3 , а NO превращается въ NO_2 ; такъ что въ результатѣ окись азота нацѣло превращается въ азотную кислоту. Полученной такимъ путемъ азотной кислотой насыщаютъ известь и получаютъ азотнокальціевую соль (кальціевую селитру), примѣняемую взамѣнъ чилийской селитры.

Если N_2O_4 пропускать непосредственно въ растворъ щелочи, то получается селитра:



азотнокаліево́я соль отдѣляется затѣмъ отъ азотистокаліево́й соли посредствомъ кристаллизаціи.

Примѣняемые при процессѣ аппараты просты и не большого размѣра. На рис. 42 изображенъ продольный видъ, на рис. 43 поперечный разрѣзъ аппарата.

Онъ состоитъ изъ печи *a* изъ шамотоваго кирпича, въ серединѣ которой имѣется пространство *b* высотой 1.2 м., шириной 1.2 м. и глубиной 0.05 м. Эта шамотовая печь иногда покрывается защитнымъ слое́мъ жезъа. Электроды обыкновенно дѣлаются изъ мѣди или изъ иного металла, приче́мъ они изолированы и горизонтально устанавливаются въ длину въ печи. Расстояние между электродами въ печи равняется 1—2 сант. и зависитъ отъ соотношеній тока въ электродахъ и электромагнитѣ, а также отъ скорости газа. Печь устанавливается между полюсами большого электромагнита *d*, какъ видно изъ рисунка; на полюсахъ устроены 2 башмака *e* и *f*, такъ что линіи силъ направляются перпендикулярно къ большымъ боковымъ поверхностямъ печи. Электромагнитъ работаетъ при затратѣ приблизительно 0.5 киловаттъ энергіи.

Физическія свойства. Безводная азотная кислота, т. е. гидратъ HNO_3 , получается при перегонкѣ почти чистой продажной азотной кислоты (уд. вѣса 1.5) съ концентрированной сѣрной кислотой въ разрѣженномъ пространствѣ. Жидкій перегонъ имѣетъ при 0° уд. вѣсъ 1.559 и затвердѣваетъ при -40° ; кипитъ подѣ обыкновеннымъ давленіемъ при 86° , отчасти разлагаясь.

Химическія свойства. Азотная кислота, въ особенности безводная, соединеніе довольно непрочное; при обыкновенной температурѣ она уже отчасти разлагается на солнечномъ свѣтѣ и желтѣетъ вслѣдствіе образованія двуокси азота. При повышеніи температуры азотная кислота также разлагается; при 260° происходитъ полное разложеніе ея на NO_2 , O и H_2O .

Если крѣпкую азотную кислоту при атмосферномъ давленіи подвергать перегонкѣ, температура кипѣнія постепенно повышается и кислота дѣлается слабѣе, пока не образуется водный растворъ HNO_3 , содержащій 68% гидрата, съ постоянной температурой кипѣнія 120.5° . Въ этомъ случаѣ при перегонкѣ отгоняется сначала болѣе крѣпкая азотная кислота. Тотъ же растворъ можно получить также изъ слабой азотной кислоты, приче́мъ вначалѣ будетъ отгоняться вода, до образованія указаннаго предѣльнаго раствора. Въ обоихъ случаяхъ температура кипѣнія первоначальной жидкости во время перегонки постепенно повышается и доходитъ до 120.5° . Мы здѣсь имѣемъ слѣдовательно случай смѣси (раствора) жидкостей съ максимумомъ температуры кипѣнія, разсматриваемый подробно въ «Органгической Химіи», 22.

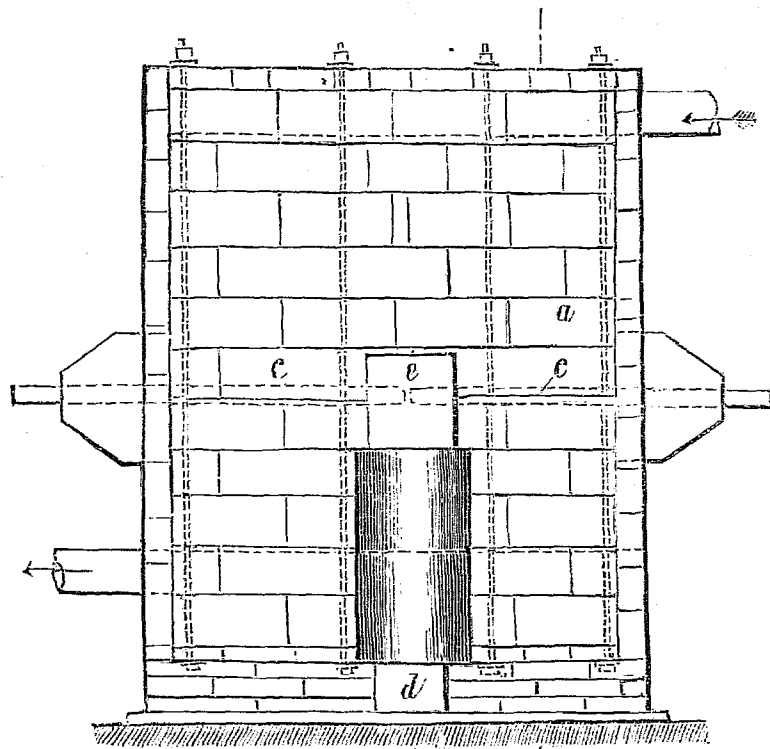


Рис. 42. Продольный видъ.

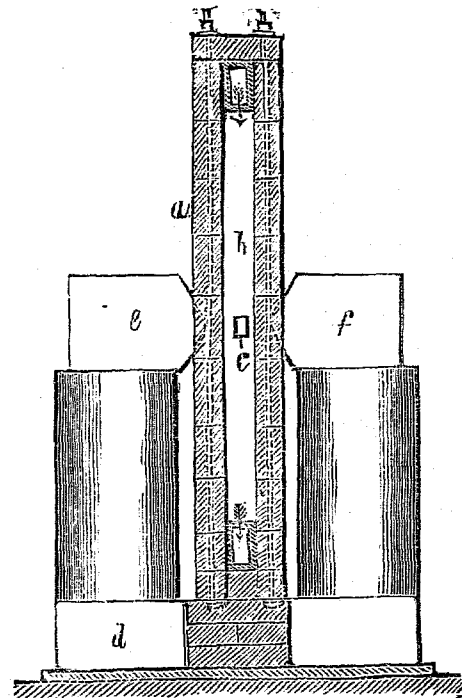


Рис. 43. Поперечный разръзъ.

Въ водномъ растворѣ азотная кислота почти надѣло распадается на іоны; это одна изъ наиболѣе сильныхъ, извѣстныхъ намъ кислотъ.

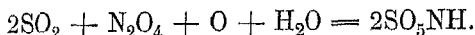
При дѣйствіи на металлы азотная кислота образуетъ соли (селитры), но безъ выдѣленія водорода, такъ какъ водородъ въ моментъ выдѣленія восстанавливаетъ другую часть азотной кислоты. Соли азотной кислоты въ водѣ все легко растворимы. Дѣйствіе азотной кислоты на различные металлы различно: на золото и платину она не дѣйствуетъ вовсе, на серебро, ртуть и мѣдь она при обыкновенной температурѣ не дѣйствуетъ, но при нагрѣваніи образуетъ соли съ выдѣленіемъ окиси азота, которая, подобно другимъ окисламъ азота, каталитически ускоряетъ раствореніе этихъ металловъ, тогда какъ азотная кислота, совершенно не содержащая низшихъ окисловъ, ихъ не растворяетъ; въ присутствіи же слѣдовъ этихъ окисловъ реакція начинается немедленно. Можно допустить, что при нагрѣваніи азотной кислоты образуются слѣды окисловъ азота, которые наравнѣ съ повышеніемъ температуры ускоряютъ раствореніе. Желѣзо, цинкъ и магній восстанавливаютъ азотную кислоту до закиси азота и даже до амміака. При дѣйствіи желѣзныхъ опилокъ и разбавленной сѣрной кислоты азотная кислота почти количественно восстанавливается до NH_3 . Извѣстны также различные виды бактерій, восстанавливающихъ азотную кислоту, напр., *Vas. ruscaceus*.

Азотная кислота представляетъ собою сильный окислитель, особенно при возвышенной температурѣ. Гниющая азотная кислота окисляетъ сѣру въ сѣрную кислоту, фосфоръ въ фосфорную кислоту; если кусочекъ тлѣющаго угля бросить въ концентрированную азотную кислоту, онъ продолжаетъ горѣть и сильно раскаляется. Во всѣхъ этихъ случаяхъ образуются высшія степени окисленія. Техническое примѣненіе азотная кислота находитъ преимущественно въ производствѣ различныхъ органическихъ препаратовъ.

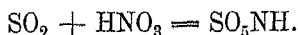
Составъ азотной кислоты опредѣляется на основаніи состава ея ангидрида. Отвѣшенное количество ангидрида растворяется въ водѣ; образуется азотная кислота, которая нейтрализуется баритовой водою. Послѣ выпариванія можно опредѣлить, сколько вѣсовыхъ частей окиси барія BaO соединилось съ ангидридомъ N_2O_5 . Оказывается, что 153.2 вѣсовыхъ частей ($=1\text{BaO}$) соединяются съ 108.08 вѣсовыми частями ($=1\text{N}_2\text{O}_5$); отсюда формула азотнобаритовой соли $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, т. е. азотной кислотѣ отвѣчаетъ формула HNO_3 .

Производныя кислородныхъ кислотъ азота.

128. При производствѣ сѣрной кислоты (86) было упомянуто о камерныхъ кристаллахъ HSO_5N . Они образуются въ свинцовыхъ камерахъ при недостаточномъ притока въ водяного пара по уравненію:

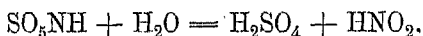


Обычный способъ полученія этого вещества заключается въ пропусканіи тщательно высушеннаго сѣрнистаго газа въ охлажденную дымящую азотную кислоту:

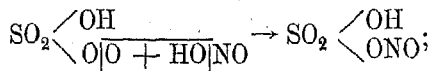


Полученную кристаллическую массу помѣщаютъ для удаленія жидкости въ эксикаторѣ на пористыхъ глиняныхъ плиткахъ.

Камерные кристаллы представляютъ собою крупно кристаллическую, безцвѣтную массу, плавящуюся при 73° . Водой они немедленно разлагаются на сѣрную и азотистую кислоты:

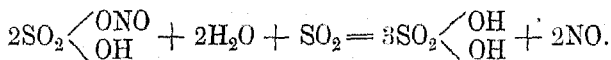


на основаніи чего это соединеніе принимаютъ за смѣшанный ангидридъ сѣрной и азотистой кислотъ. Согласно 90 сѣрной кислотѣ приписывается формула строенія $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$, азотистая кислота имѣетъ формулу строенія $\text{HO}\cdot\text{NO}$, съ одной гидроксильной группой (129). Отсюда для камерныхъ кристалловъ имѣемъ формулу строенія:



группа NO называется нитрозиломъ, почему и кислота эта носитъ названіе нитрозилсѣрной кислоты.

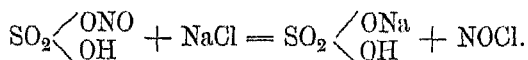
Нитрозилсѣрная кислота растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ безъ измѣненія; такой растворъ весьма проченъ и можетъ, напр., перегоняться безъ разложенія. Онъ образуется при производствѣ сѣрной кислоты въ башнѣ *Гэй-Люссана* и называется нитрозой. При разбавленіи водой нитроза вначалѣ не измѣняется, пока удѣльный вѣсъ не понизится до $1.55-1.50$ (51° до 48°B.), послѣ чего начинается выдѣленіе, особенно при нагреваніи, окисловъ азота. При дѣйствіи воды и сѣрнистой кислоты на нитрозу происходитъ ея разложеніе по уравненію:



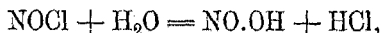
Эта реакція имѣетъ мѣсто въ Gloverовой башнѣ.

Въ техникѣ очень важно опредѣлять съ точностью количество азота, содержащагося въ нитрозѣхъ: для этого кислоту взбалтываютъ со ртутью, причемъ всѣ растворенные окислы азота выдѣляются въ видѣ окиси азота NO, измѣряемой въ градуированной трубкѣ. Другой способъ основанъ на разложеніи нитрозы большимъ избыткомъ воды и титрованіи образовавшейся HNO₂ марганцовокалиевой солью (126).

129. Хлористый нитрозиль NOCl, при обыкновенной температурѣ красноватожелтый газъ, сгущающійся при охлажденіи въ красную жидкость, кипящую при—5.6°; плавится при—61°. Это соединеніе получается при непосредственномъ соединеніи NO съ Cl, съ животною углемъ въ качествѣ катализатора. Другой способъ полученія заключается въ осторожномъ нагреваніи камерныхъ кристалловъ съ тщательно высушенной поваренной солью:

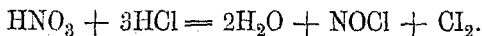


Водю хлористый нитрозиль разлагается на азотистую и соляную кислоты:



вслѣдствіе чего онъ является хлорангидридомъ азотистой кислоты (130).

При смѣшеніи соляной и азотной кислотъ получается жидкость, которая кромѣ обѣихъ этихъ кислотъ содержитъ хлоръ и хлористый нитрозиль:



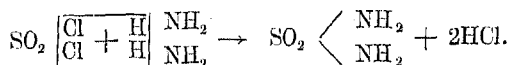
Она растворяетъ (вслѣдствіе содержанія хлора) благородные металлы и даже золото (царь металловъ); поэтому ее называютъ царской водкой (aqua regia); она была извѣстна уже алхимикамъ, приготовлявшимъ ее раствореніемъ нашатыря NH₄Cl въ азотной кислотѣ.

Нѣкоторые другія соединенія азота.

130. Производныя кислородныхъ кислотъ, получаемыя замѣщеніемъ группы гидроксила галондомъ или амидогруппой, называются галонд-ангидридами и кислотными амидами. Мы уже познакомились съ нѣ-

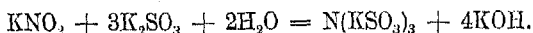
которыми галогидангидридами, напр., съ хлорангидридами сѣрной кислоты (90); хлористый нитрозилъ представляетъ собою хлорангидридъ азотистой кислоты. Укажемъ здѣсь на нѣкоторые кислотные амиды.

При дѣйствіи газообразнаго амміака на растворъ хлористаго сульфуріа въ хлороформѣ образуется сульфамидъ $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$:

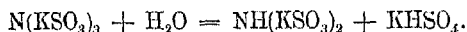


Сульфамидъ представляетъ собою большіе безцвѣтные кристаллы, легко растворяющіеся въ водѣ и плавящіеся при 81° . При дѣйствіи щелочей онъ переходитъ въ соли амидосульфоновой кислоты $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$. Сама кислота очень прочна, мало растворима въ водѣ, образуетъ безцвѣтныя ромбическія призмы.

При дѣйствіи сѣристокалиевой соли на азотистокалиевую соль получается кристаллическій осадокъ, имѣющій по *Рашигу* структурную формулу $\text{N}(\text{KSO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. представляющій собою амміакъ, въ которомъ всѣ три атома водорода замѣнены сульфогруппами (KSO_3).



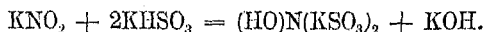
Называется это соединеніе нитрилсульфоновокалиевой солью. При непродолжительномъ кипяченіи съ водою или лучше при дѣйствіи разбавленной сѣрной кислоты, образуется имидосульфокалиевая соль:



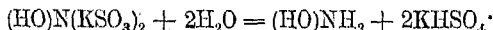
При болѣе продолжительномъ кипяченіи съ водою образуется амидосульфоновая кислота:



Подобныя производныя извѣстны и для гидроксиламіина; калиевая соль гидроксиламидисульфоновой кислоты $\text{HO.N}(\text{KSO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ получается при смѣшеніи растворовъ кислой сѣристокалиевой соли и азотистокалиевой соли:



При кипяченіи съ водою это соединеніе образуетъ гидроксиламинъ:



Амидъ азотной кислоты, такъ называемый нитрамидъ $\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2$, получаютъ *Тиле* изъ органическаго соединенія, нитроуретана $\text{CO} \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}-\text{NO}_2 \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$.

Нитрамидъ—кристаллическое, безцвѣтное вещество, плавящееся съ разложениемъ при 72° . Водный растворъ его имѣетъ сильно кислую реакцію; онъ весьма не проченъ, разлагается уже при смѣшеніи съ окисью мѣди, стекляннымъ порошокомъ и т. п. При дѣйствіи щелочей, даже уксусно-натривой соли немедленно разлагается при обыкновенной температурѣ на закисъ азота и воду.

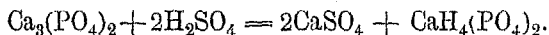
Ф о с ф о р ь.

131. Въ свободномъ состояніи фосфоръ въ природѣ не встрѣчается, такъ какъ онъ легко соединяется съ кислородомъ; напротивъ, соли его очень распространены, преимущественно фосфорнокальціевая соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ въ видѣ залежей фосфорита; кромѣ того часто встрѣчаются апатитъ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2$ (или CaF_2), вавеллитъ $4\text{AlPO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ и вивіанитъ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Соли фосфорной кислоты встрѣчаются въ небольшихъ количествахъ въ гранитѣ и вулканическихъ породахъ, послѣ вывѣтриванія которыхъ соединенія эти попадаютъ въ почву. Почва средней плодородности содержитъ около 0.1% P_2O_5 . Кости состоятъ главнымъ образомъ изъ фосфорнокальціевой соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Фосфоръ былъ полученъ впервые въ 1674 г. алхимикомъ *Брандомъ* въ Гамбургѣ, нагреваяемъ сгущенной мочи съ пескомъ въ глиняной ретортѣ. *Шеле* первый получилъ фосфоръ изъ костей по способу, который въ главныхъ чертахъ сохранился до нашего времени.

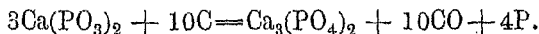
Для полученія фосфора на обожженныхъ кости или фосфоритъ дѣйствуютъ сѣрной кислотой, причемъ получаютъ гипсъ и растворимая кислая фосфорнокальціевая соль:



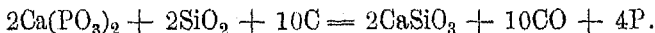
Растворъ соли сливаютъ съ нерастворимаго гипса, выпариваютъ, и остатокъ нагреваютъ до превращенія кислой фосфорнокальціевой соли въ метафосфорнокальціевую:



Полученную метафосфорнокальціевую соль смѣшиваютъ съ углемъ и накалываютъ въ глиняныхъ ретортахъ до краснаго каленія, причемъ происходитъ слѣдующая реакція:



Въ послѣднее время смѣшиваютъ фосфорнокальціевую соль съ углемъ и пескомъ, и смѣсь разлагаютъ дѣйствіемъ вольтовой дуги, причемъ происходитъ возстановленіе и перегонка фосфора, сгущаемаго въ приемникѣ подъ водою:



Передь обработкой на фосфоръ, кости подвергаютъ различнымъ предварительнымъ операциямъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ ихъ сначала экстраируютъ бензиномъ (для извлеченія жирныхъ маселъ), затѣмъ обрабатываютъ паромъ високаго давленія, для полученія изъ хрящей клея. Остатокъ послѣ этого состоитъ почти исключительно изъ фосфорнокальціевой и углекальціевой солей, которыя перерабатываются уже далѣе на фосфоръ. Или же кости подвергаютъ сухой перегонкѣ, причемъ получается животное масло (*Дип-тесса*), содержащее различныя органическія основанія. Въ ретортѣ остается костяной уголь, примѣняемый въ большихъ количествахъ на сахарныхъ заводахъ для обезцвѣчиванія сахарныхъ растворовъ, послѣ чего уже онъ перерабатывается на фосфоръ.

Получаемый сырой фосфоръ окрашенъ въ черный цвѣтъ частицами угля и содержитъ нѣкоторыя другія примѣси. Его очищаютъ переплавкой подъ водою, обрабатываютъ разбавленнымъ растворомъ сѣрной кислоты и двухромовокаліевой соли для окисленія примѣсей, продавливаютъ черезъ замшу, отливаютъ въ палочки и въ такомъ видѣ уже пускаютъ въ продажу.

132. Физическія свойства. При обыкновенной температурѣ фосфоръ представляетъ собою твердое, кристаллическое вещество свѣтложелтаго цвѣта, удѣльнаго вѣса 1.83 при 10°. На холоду вслѣдствіе своего кристаллическаго сложенія онъ хрупокъ: выше 15° становится мягкимъ, принимаетъ консистенцію воска и затѣмъ плавится при 44.4° въ желтую, сильно преломляющую свѣтъ жидкость. При 290° фосфоръ кипитъ, образуя безцвѣтные пары. На солнечномъ свѣтѣ фосфоръ желтѣетъ и покрывается непрозрачной, красноватобѣлой корой. Въ водѣ онъ нерастворимъ, мало растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ, легко растворимъ въ сѣроуглеродѣ, изъ котораго кристаллизуется въ кристаллахъ правильной системы.

Плотность пара фосфора, при температурахъ между 515° и 1040°, 4.58—4.50 (воздухъ = 1), поэтому молекулярный вѣсъ его равенъ 123.84. Наименьшее количество фосфора въ одной граммъ-молекулѣ изслѣдованныхъ соединеній равно 31 грм., что отвѣчаетъ его атомному вѣсу, слѣдовательно молекула фосфора состоитъ изъ $\frac{123.84}{31} = 4$ атомовъ. При температурахъ отъ 1500° и до 1700°

плотность пара значительно уменьшается, но не доходитъ до величины, отвѣчающей формулѣ P₂. При помощи криоскопическаго метода (опредѣленія депрессіи растворовъ) найдено, что и при обыкновенной температурѣ молекула фосфора состоитъ изъ 4 атомовъ.

133. Аллотропическія видоизмѣненія. Обыкновенный или желтый фосфоръ при нагреваніи до 250° — 300° (конечно, безъ доступа воздуха) превращается въ красноватокоричневый порошокъ, представляющій собою такъ называемый красный фосфоръ. Если къ желтому фосфору прибавить немного іода, это превращеніе происходитъ уже при 200° . Въ технику красный фосфоръ получается нагреваніемъ желтаго фосфора въ закрытыхъ желѣзныхъ цилиндрахъ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ до 250° — 300° . Послѣ охлажденія продуктъ обрабатываютъ сѣроуглеродомъ и ѣдкимъ натромъ для удаленія небольшого количества оставшагося неизмѣненнымъ желтаго фосфора.

По своимъ свойствамъ красный фосфоръ рѣзко отличается отъ желтаго; красный не ядовитъ (желтый фосфоръ весьма ядовитъ), не измѣняется на воздухѣ и не плавится; удѣльный вѣсъ его 2.106, онъ не растворимъ въ сѣроуглеродѣ. *Ретжерсъ* показалъ, что онъ отчасти имѣетъ кристаллическое строеніе; кромѣ того онъ не имѣетъ запаха, тогда какъ желтый фосфоръ, вслѣдствіе образованія озона (36), распространяетъ своеобразный запахъ. На воздухѣ красный фосфоръ загорается только при 260° ; вообще, онъ обладаетъ меньшей химической энергіей, чѣмъ желтый фосфоръ.

Хотя желтый фосфоръ при обыкновенной температурѣ можетъ сохраняться неопредѣленно долгое время безъ измѣненія, его слѣдуетъ признавать за непрочное, неустойчивое видоизмѣненіе, или выражаясь правильнѣе, метаустойчивое (*metastabile*) видоизмѣненіе, которое можно сравнить, напр., съ состояніемъ гремучаго газа (и другихъ взрывчатыхъ смѣсей) при обыкновенной температурѣ, такъ какъ при повышеніи температуры въ томъ и другомъ случаѣ происходитъ переходъ въ устойчивое видоизмѣненіе или состояніе; чѣмъ выше температура, тѣмъ скорѣе происходитъ этотъ переходъ, сопровождающійся выдѣленіемъ тепла.

Относительная прочность желтаго видоизмѣненія можетъ быть объяснена чрезвычайно малой скоростью, съ которой происходитъ превращеніе его при обыкновенной температурѣ; несмотря на значительный тепловой эффектъ этого превращенія, около 32 Cal., расплавленный желтый фосфоръ даже при 200° не переходитъ замѣтно въ красный, но въ присутствіи катализатора реакція эта протекаетъ быстро (25).

Желтый фосфоръ можно обратно получить изъ краснаго, подвергая его перегонкѣ и быстро охлаждаая пары, на основаніи об-

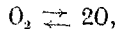
ицаго правила, что при существованіи различныхъ видоизмѣненій сначала образуется наименѣе устойчивая форма; въ данномъ случаѣ при низкой температурѣ, какъ выше указано, скорость превращенія желтаго фосфора въ красный такъ мала, что и желтое видоизмѣненіе оказывается болѣе или менѣе прочнымъ.

Шенк недавно открылъ новое видоизмѣненіе фосфора, именно ярко-красный фосфоръ. Онъ осаждается при кипяченіи раствора желтаго фосфора въ трехбромистомъ фосфорѣ въ видѣ мелкаго аморфнаго порошка. Трехбромистый фосфоръ сильно пристаеетъ къ этому видоизмѣненію и можетъ быть удаленъ только кипяченіемъ съ водой. Очищенный такимъ образомъ порошокъ содержитъ примѣсь фосфористой кислоты. Подобно красному фосфору, онъ не ядовитъ, совершенно не измѣняется на воздухѣ, но вступаетъ въ реакціи энергичнѣе, чѣмъ красный фосфоръ. Такъ, напр., онъ медленно выдѣляетъ мѣдь изъ раствора мѣднаго купороса; со щелочами энергично выдѣляетъ фосфористый водородъ PH_3 , окисляясь въ фосфорноватистую кислоту. Яркокрасный фосфоръ представляетъ собою, повидимому, мелкій порошокъ краснаго фосфора, содержащій въ твердомъ растворѣ трехбромистый фосфоръ или же фосфористую кислоту (260). Можетъ быть это новое видоизмѣненіе фосфора найдетъ примѣненіе въ производствѣ безопасныхъ спичекъ, зажигающихся при треніи о всякую шероховатую поверхность.

134. Химическія свойства. Фосфоръ обладаетъ большимъ сродствомъ къ различнымъ элементамъ; онъ соединяется непосредственно со всѣми элементами кромѣ азота и углерода, во многихъ случаяхъ весьма энергично, напр., желтый фосфоръ съ сѣрой или бромомъ. Извѣстны соединенія его съ металлами, называемыя въ нѣкоторыхъ случаяхъ фосфористыми бронзами (199). Особенно характерно крайне сильное сродство фосфора къ кислороду; желтый фосфоръ уже при 40° загорается на воздухѣ; для того, чтобы зажечь его достаточно прикоснуться горячей стеклянной палочкой. Горѣніе фосфора происходитъ съ обильнымъ выдѣленіемъ свѣта и тепла; при горѣніи образуется фосфорный ангидридъ P_2O_5 . Вслѣдствіе большого сродства къ кислороду фосфоръ представляетъ собою энергичный восстановитель. Сѣрная кислота восстанавливается при нагреваніи съ фосфоромъ въ сѣристую кислоту; крѣпкая азотная кислота окисляетъ фосфоръ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ сильными взрывами; слабая азотная кислота раскисляется до окиси азота, окисляя фосфоръ въ фосфорную кислоту. Фосфоръ выдѣляетъ изъ многихъ солей свободные металлы, или сплавы ихъ съ фосфоромъ. Напр., азотносеребряная соль съ фосфоромъ образуетъ серебро и соединеніе Ag_3P ; при нагреваніи фосфора съ растворомъ мѣднаго купороса выдѣляется фосфористая мѣдь Cu_3P_2 .

135. Медленное окисление фосфора кислородомъ при обыкновенной температурѣ сопровождается свѣченіемъ его синеватымъ свѣтомъ. Это свѣчение фосфора особенно замѣтно въ темнотѣ.

Явленіе свѣченія фосфора находится въ зависимости отъ различныхъ обстоятельствъ, иногда даже необъяснимыхъ. Такъ, напр., окисленіе и свѣченіе задерживается присутствіемъ слѣдовъ нѣкоторыхъ веществъ, напр. углеродородовъ, амміака и др. Кромѣ того свѣченіе зависитъ отъ температуры; ниже 10° оно почти незамѣтно. Большое вліяніе оказываетъ давленіе; при обыкновенной температурѣ фосфоръ въ чистомъ кислородѣ при атмосферномъ давленіи не свѣтитъ; при уменьшеніи давленія получается предѣлъ, при которомъ начинается свѣченіе, а, именно, при 15° и 666 мм. давленія или при 19.2° и 760 мм. давленія; т. е. окисленіе идетъ энергичнѣе въ разведенномъ кислородѣ (напр., при смѣшеніи съ другими, индифферентнымъ газомъ, азотомъ и т. п.), чѣмъ въ чистомъ. *Ванъ-Марумъ* уже въ 1798 г. замѣтилъ, что если въ закрытомъ сосудѣ положить на вату (плохой проводникъ тепла) кусочекъ фосфора, то свѣченіе проронходитъ тѣмъ энергичнѣе, чѣмъ больше выгнано изъ сосуда кислорода, и что въ сильно разрѣженномъ газѣ фосфоръ можетъ даже воспламениться. Извѣстны и другіе случаи, когда при уменьшеніи давленія кислорода реакціи окисленія идутъ энергичнѣе. Нѣкоторыя такія реакціи (напр., окисленіе ацетальдегида въ уксусную кислоту) настолько просты, что могутъ быть изучены количественно; напр., найдено, что скорость реакціи пропорціональна квадратному корню изъ давленія кислорода. Это можетъ быть объяснено допущеніемъ, что весьма незначительная часть молекулъ кислорода распадается на атомы, которыми собственно и обуславливаются окислительныя реакціи. Равновѣсіе между атомами и молекулами кислорода выражается въ такомъ случаѣ уравненіемъ:



или въ болѣе математической формѣ (51):

$$C = k \cdot C_1^2,$$

гдѣ C концентрація молекулъ, C_1 —концентрація атомовъ, k константа. Изъ этого уравненія получаемъ:

$$C_1 = k \cdot \sqrt{C}.$$

Концентрацію молекулъ кислорода можно принять а priori пропорціональной общему давленію, такъ какъ число атомовъ O очень не велико; второе же уравненіе показываетъ, что концентрація атомовъ кислорода пропорціональна квадратному корню изъ давленія, согласно съ опытными данными.

Открытие фосфора. Для открытія желтаго фосфора въ случаяхъ отравленія пользуются его свойствомъ свѣтиться въ темнотѣ. Содержимое желудка, изслѣдуемаго на присутствіе желтаго фосфора, разбавляется водой и вносится въ перегонную колбу, соединенную съ холодильникомъ посредствомъ трубки, дважды согнутой подъ прямымъ угломъ. При нагреваніи съ водяными парами пере-

гоняются небольшія количества паровъ фосфора, и при работѣ въ темной комнатѣ въ мѣстѣ сгущенія паровъ наблюдается свѣтящее кольцо. Въ перегнанной жидкости содержится фосфорная кислота (способъ *Митчеллиха*).

Примѣненіе фосфоръ находятъ главнымъ образомъ въ спичечномъ производствѣ. Для приготовления обыкновенныхъ фосфорныхъ спичекъ, онѣ погружаются концами сначала въ расплавленную сѣру, затѣмъ въ тѣстообразную массу, состоящую изъ камеди, какого-либо окислителя (напр., перекиси марганца) и желтаго фосфора. При треніи о шероховатую поверхность выдѣляется тепло, достаточное для загоранія фосфора. Вслѣдствіе содержанія желтаго фосфора такія спички очень ядовиты и огнеопасны, производство ихъ вредно для здоровья рабочихъ, поэтому, напр., въ Германіи и Голландіи оно запрещено. Фосфорныя спички все болѣе вытѣсняются шведскими безопасными спичками (не имѣющими этихъ недостатковъ). Головка ихъ состоитъ главнымъ образомъ изъ смѣси бертолетовой соли и сѣрнистой сурьмы. Зажигаются онѣ только на особо приготовленной поверхности съ краснымъ фосфоромъ. Недобство шведскихъ спичекъ заключается въ томъ, что онѣ не зажигаются на всякой шероховатой поверхности, но съ другой стороны этимъ исключается возможность ихъ случайнаго воспламененія при неосторожномъ обращеніи. Въ послѣднее время появились новыя спички, которыя изготовляются по примѣру прежнихъ фосфорныхъ спичекъ и зажигаются на всякой шероховатой поверхности, но содержатъ вмѣсто желтаго фосфора неядовитое сѣрнистое соединеніе P_4S_3 .

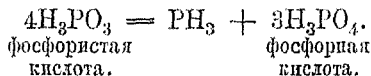
Соединенія фосфора съ водородомъ.

Извѣстны три соединенія фосфора съ водородомъ: 1) газообразный фосфористый водородъ, иногда называемый фосфиномъ, PH_3 ; 2) жидкій фосфористый водородъ P_2H_4 и 3) твердый фосфористый водородъ $(P_2H)_n$.

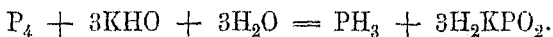
Газообразный фосфористый водородъ PH_3 .

136. Это соединеніе можетъ быть получено изъ элементовъ, при дѣйствіи на фосфоръ водорода въ моментъ выдѣленія (изъ цинка и разбавленной сѣрной кислоты); но при этомъ онъ получается въ смѣси съ большимъ количествомъ водорода.

Чистый PH_3 получается разложением йодистаго фосфонія PH_4I (см. ниже), который при дѣйстви воды (или ѣдкаго кали) разлагается на PH_3 и HI ; йодистый водородъ остается въ растворѣ. Фосфористый водородъ выдѣляется въ газообразномъ состояніи. Образование газообразнаго фосфористаго водорода при нагреваніи фосфористой или фосфорноватистой кислоты можетъ служить примѣромъ получения его изъ другихъ соединений фосфора непосредственнымъ ихъ разложениемъ:



Обыкновенный способъ получения PH_3 заключается въ дѣйстви на желтый фосфоръ ѣдкой щелочи:



Въ дѣйствительности реакція сложнѣе, чѣмъ показываетъ это уравненіе: одновременно образуются жидкій фосфористый водородъ, P_2H_4 и др. вещества. Вслѣдствіе примѣси паровъ самовоспламеняющагося жидкаго фосфористаго водорода P_2H_4 , каждый пузырекъ газа немедленно загорается на

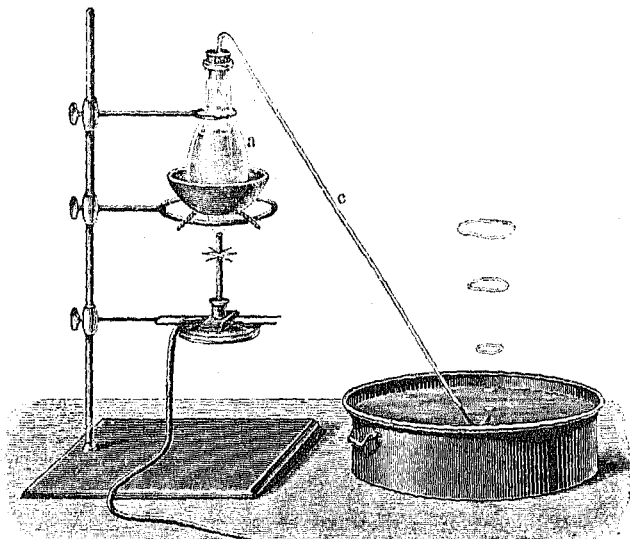
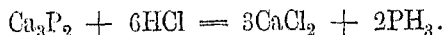


Рис. 44. Полученіе газообразнаго фосфористаго водорода.

воздухѣ, обыкновенно съ образованіемъ характерныхъ колець дыма, состоящаго изъ фосфорнаго ангидрида (рис. 44). Вслѣдствіе этой самовоспламеняемости слѣдуетъ по возможности полнѣе наливать жидкостью сосудъ, въ которомъ получается фосфористый водородъ, или же пропускать черезъ при-

боръ струю водорода; кромѣ того конецъ газотводной трубки слѣдуетъ держать въ теплой водѣ, чтобы онъ не закупоривался увлекаемымъ парами воды фосфоромъ. Пропусканіемъ черезъ соляную кислоту или спиртъ фосфористый водородъ можно освободить отъ P_2H_4 , и тогда онъ уже не воспламеняется.

Реакціи образованія фосфористаго водорода при дѣйствіи водорода на соединенія фосфора неизвѣстны; наоборотъ, онъ можетъ быть полученъ при дѣйствіи соединеній фосфора на соединенія водорода. Такъ, напр., фосфористый кальцій разлагается водой или разбавленной соляной кислотой, съ образованіемъ фосфористаго водорода:



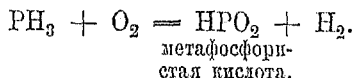
Такимъ же образомъ разлагаются разбавленными кислотами фосфористыя соединенія цинка, желѣза, олова и магнія.

Физическія свойства. Фосфористый водородъ PH_3 —при обыкновенной температурѣ газъ; при -85° онъ сгущается въ жидкость, затвердѣвающую при -133.5° . Имѣетъ своеобразный непріятный запахъ, напоминающій запахъ гнилой рыбы. Въ водѣ мало растворимъ, легче растворимъ въ спиртѣ. Плотность его 17 ($O = 16$).

137. Химическія свойства. Фосфористый водородъ очень ядовитъ; онъ легко сгораетъ, съ образованіемъ фосфорной кислоты. При смѣшеніи съ кислородомъ при обыкновенномъ давленіи не измѣняется; при пониженіи давленія смѣсь происходитъ взрывъ. Это явленіе аналогично свѣченію фосфора, наблюдаемому только при давленіи ниже предѣльнаго (**135**). Горѣніе фосфористаго водорода выражается слѣдующимъ уравненіемъ:



Согласно этому уравненію реакція — гексамолекулярная (**50**); первая стадія бимолекулярна, что доказывается по способу сходному съ изложеннымъ въ **51**, посредствомъ медленной диффузіи газовъ въ разряженномъ состояніи; она отвѣчаетъ уравненію:

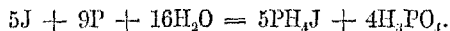


Въ общемъ, на основаніи всего имѣющагося опытнаго матеріала, можно сказать, что механизмы всевозможныхъ реакцій очень просты, и что химическіе процессы почти всегда бываютъ мономолекулярные или бимолекулярные. Поэтому, если уравненіе выражаетъ

количественное теченіе реакціи, съ участіемъ нѣсколькихъ молекулъ, такую реакцію слѣдуетъ, повидимому, считать комбинаціей нѣсколькихъ послѣдовательныхъ или параллельныхъ частныхъ реакцій.

Фосфористый водородъ непосредственно соединяется съ галогеноводородными кислотами, съ образованіемъ соединеній состава PH_4X (X —галогидъ), аналогичныхъ соединеніямъ аммонія¹⁾. Наиболѣе извѣстенъ изъ этихъ соединеній іодистый фосфоній PH_4J , представляющій собою ясно кристаллическое безвѣтное вещество, образующееся при смѣшеніи сухихъ іодистаго водорода и фосфористаго водорода.

Это соединеніе получается удобнѣе при дѣйствіи іода на растворъ желтаго фосфора въ сѣроуглеродѣ; сѣроуглеродъ отгоняютъ и затѣмъ медленно при слабомъ нагреваніи прибавляютъ воду, причемъ образующійся іодистый фосфоній возгоняется. Образованіе его происходитъ по уравненію:



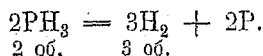
Іодистый фосфоній, какъ уже указано выше, вещество весьма непрочное; еще менѣе проченъ бромистый фосфоній, также твердое вещество, нацѣло диссоціирующее уже при 30° на PH_3 и HBr ; хлористый фосфоній разлагается такимъ же образомъ при обыкновенной температурѣ и давленіи и можетъ существовать только ниже 14° или подъ давленіемъ болѣе 20 атмосферъ. Вслѣдствіе этого неудивительно, что фосфоній PH_4 въ свободномъ состояніи не полученъ, какъ и аммоній NH_4 . Съ другими кислотами, кромѣ галогеноводородныхъ, PH_3 не соединяется. Такимъ образомъ PH_3 обладаетъ основными свойствами въ гораздо меньшей степени чѣмъ амміакъ.

Фосфористый водородъ обладаетъ свойствами восстановителя. Изъ растворовъ азотносеребряной или сѣрножѣдной соли онъ осаждаетъ смѣсь металла съ фосфористымъ металломъ; этимъ можно воспользоваться для выдѣленія его изъ смѣси съ другими газами. При смѣшеніи съ хлоромъ онъ сильно взрываетъ, съ образованіемъ хлористаго водорода и треххлористаго фосфора.

Составъ фосфористаго водорода опредѣляется пропусканіемъ измѣреннаго объема его черезъ накаленную трубку, съ мѣдными стружками, причемъ мѣдь соединяется съ фосфоромъ съ обра-

¹⁾ По аналогіи съ аммоніемъ группа PH_4 носитъ названіе фосфонія.

зованіемъ фосфористой мѣди, и увеличеніе вѣса трубки отвѣчаетъ содержанію фосфора; остающійся свободный водородъ собираютъ и измѣряютъ. 34 вѣсовыхъ части фосфористаго водорода даютъ 31 вѣсовую часть фосфора и 3 вѣсовыхъ части водорода; на основаніи атомныхъ вѣсовъ этихъ элементовъ получается эмпирическая формула PH_3 . Эта же формула отвѣчаетъ и молекулярному фосфористаго водорода, такъ какъ плотность его равна 17 ($\text{H}=1$), а слѣдовательно молекулярный вѣсъ равенъ $17 \times 2=34$. Аналогичные результаты получаются при разложеніи фосфористаго водорода посредствомъ индукціонныхъ искръ или вольтовой дуги: 1 объемъ PH_3 даетъ $1\frac{1}{2}$ объема водорода и аморфный фосфоръ, осаждающійся на стѣнкахъ трубки и на платиновыхъ проволокахъ (или на концахъ углей).



Жидкій фосфористый водородъ P_2H_4 .

138. Это соединеніе образуется въ нѣкоторыхъ случаяхъ въ качествѣ побочнаго продукта при полученіи PH_3 . Оно же преимущественно образуется при разложеніи фосфористаго кальція водой. Получается также изъ PH_3 при дѣйствіи различныхъ окислителей, напр., двуоксида азота, примѣсь которой сообщаетъ обыкновенному фосфористому водороду свойство самовоспламененія. Изъ смѣси съ PH_3 жидкій фосфористый водородъ можно выдѣлать пропускаемъ черезъ сильно охлажденную трубку, въ которой P_2H_4 сгущается въ безцвѣтную жидкость, кипящую при $57^\circ-58^\circ$ (при давленіи 735 мм.), удѣльнаго вѣса 1.01. Жидкій фосфористый водородъ нельзя сохранять, такъ какъ онъ быстро превращается въ смѣсь газообразнаго и твердаго фосфористыхъ водородовъ. Это разложеніе происходитъ и при дѣйствіи соляной кислоты. Сгущеніе жидкаго фосфористаго водорода производится въ темлотѣ, такъ какъ разложеніе ускоряется на солнечномъ свѣтѣ. Эмпирическій составъ отвѣчаетъ формулѣ PH_3 ; но въ виду трехатомности фосфора ему даютъ удвоенную формулу P_2H_4 , т. е. $\text{PH}_2 - \text{PH}_2$ аналогично съ формулой гидразина.

Твердый фосфористый водородъ $(\text{P}_2\text{H})_x$.

139. Онъ образуется при разложеніи жидкаго фосфористаго водорода; для полученія его пропускаютъ PH_3 , насыщенный парами P_2H_4 , въ крѣпкую соляную кислоту, причемъ осаждается желтый порошокъ эмпирическаго состава P_2H , молекулярный вѣсъ котораго P_4H_6 установленъ посредствомъ опредѣленія пониженія температуры замерзанія, получаемаго при раствореніи его въ желтомъ фосфорѣ. При нагреваніи (въ атмосферѣ CO_2) онъ разлагается на фосфоръ и водородъ; при нагреваніи на воздухѣ загорается при 160° . Въ водѣ не растворимъ.

Галогидныя соединенія фосфора.

Со всеми четырьмя галоидами фосфоръ образуетъ соединенія типовъ PX_3 и PX_5 ; наибольшее значеніе имѣютъ соединенія фосфора съ хлоромъ.

Треххлористый фосфоръ PCl_3 .

140. Треххлористый фосфоръ исключительно получается непосредственнымъ соединеніемъ элементовъ. Для этого пропускаютъ въ реторту съ желтымъ фосфоромъ быструю струю сухого газообразнаго хлора (рис. 45). Фосфоръ сгораетъ блѣднымъ пламенемъ,

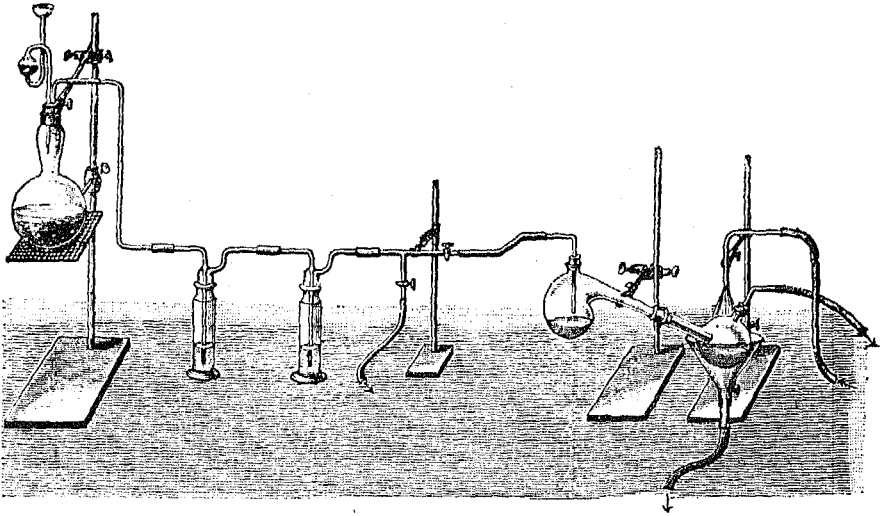
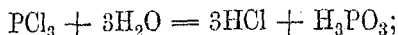


Рис. 45. Полученіе треххлористаго фосфора.

и въ охлаждаемый приемникъ перегоняется смѣсь треххлористаго и пятихлористаго фосфора. Къ этой смѣси прибавляютъ немного желтаго фосфора для перевода PCl_5 въ PCl_3 , и вновь перегоняютъ. Удобнѣе смѣшать въ стеклянѣ неочищенный треххлористый фосфоръ съ желтымъ фосфоромъ и насытить смѣсь хлоромъ.

Физическія свойства. PCl_3 представляетъ собою безцвѣтную жидкость съ ѣдкимъ запахомъ, кипящую при 76° и не застывающую при -115° ; удѣльный вѣсъ ея 1.6129 при 0° .

Химическія свойства. Водю треххлористый фосфоръ энергично разлагается, съ образованіемъ соляной и фосфористой кислотъ:

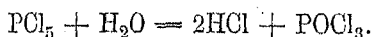


вслѣдствіе этого онъ сильно дымитъ на воздухѣ. При дальнѣйшей обработкѣ хлоромъ переходитъ въ пятихлористый фосфоръ.

Пятихлористый фосфоръ PCl_5 .

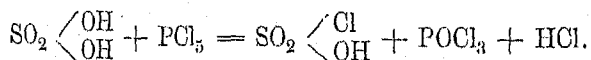
141. Для полученія PCl_5 пропускаютъ хлоръ въ треххлористый фосфоръ, причѣмъ тотчасъ же начинаютъ выдѣляться мелкіе желтоватобѣлые кристаллики пятихлористаго фосфора, и затѣмъ вся масса затвердѣваетъ. Пятихлористый фосфоръ сильно дымитъ на влажномъ воздухѣ, такъ какъ энергично разлагается водою, съ образованіемъ соляной и фосфорной кислотъ. При нагреваніи возгоняется не плавясь; при переходѣ въ газообразное состояніе разлагается уже при сравнительно низкой температурѣ на PCl_3 и Cl_2 ; при 300° диссоціація дѣлается полной, такъ какъ при этой температурѣ плотность пара равна половинѣ теоретической, вычисленной для PCl_5 . Пары PCl_5 при низкой температурѣ почти безцвѣтны, при повышеніи температуры принимаютъ цвѣтъ хлора. Продукты диссоціаціи, PCl_3 и Cl_2 , могутъ быть раздѣлены диффузіей. Въ атмосферѣ PCl_3 пятихлористый фосфоръ превращается въ паръ почти безъ разложенія (51).

При дѣйствіи небольшого количества воды PCl_5 переходитъ въ хлорокись фосфора POCl_3 :



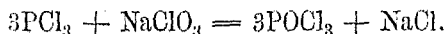
При дѣйствіи избытка воды образуются фосфорная и соляная кислоты.

PCl_5 находитъ примѣненіе въ органической химіи для замѣщенія группъ гидроксила хлоромъ. Для той же цѣли онъ примѣняется и при неорганическихъ соединеніяхъ. Такъ, напр., съ серной кислотой PCl_5 реагируетъ по уравненію (93);

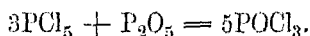


Хлорокись фосфора POCl_3 .

142. Для получения этого соединения треххлористый фосфор окисляют хлорноватонатриевой солью:



Реакция идет очень бурно; для ее замедления берут смесь хлорноватонатриевой соли с готовой хлорокисью фосфора и медленно, по каплям, приливают треххлористый фосфор. Для получения POCl_3 пользуются также действием реакции PCl_3 на P_2O_5 , идущей при нагревании по уравнению:



Хлорокись фосфора—бесцветная, подвижная жидкость, кипящая при 107.2° и после застывания плавящаяся при -1.5° ; удельный вес ее 1.7118 при 0° . При действии воды, с которой она не смешивается, медленно разлагается на фосфорную и соляную кислоты:



Соединения фосфора с остальными галоидами.

143. Эти соединения аналогичны с хлоропроизводными. Они также получают непосредственным синтезом из элементов; так как реакция происходит очень энергично, то, для замедления ее, растворяют фосфор и галоген, каждый отдельно,—в сфруглеродъ, осторожно сливают вместе эти растворы и отгоняют растворитель. Для фторопроизводных существуют особые способы получения. Водой эти соединения разлагаются, так же как соответственные хлоропроизводные; фтористые соединения разлагаются водой довольно медленно.

Состав этих соединений определяется следующим образом. При разложении водой они образуют фосфорную или фосфористую кислоты и галоидоводородную кислоту, так что количества фосфора и галоида в соединении могут быть вычислены по количеству этих кислот. Определение плотности пара дает их молекулярный вес, причем следует иметь в виду, что соединения типа PX_3 в парообразном состоянии подвержены диссоциации.

Бислородные соединения фосфора.

144. Известны три соединения фосфора с кислородом: фосфористый ангидрид P_4O_6 , четырехокись (двуокись) фос-

фора P_2O_4 и фосфорный ангидрид P_2O_5 . Особенное значение имѣеть только послѣднее соединеніе.

Фосфористый ангидрид P_4O_6 .

Это соединеніе получается при сжиганіи фосфора въ трубкѣ, въ медленной струѣ сухого воздуха; главнымъ продуктомъ реакціи является фосфорный ангидридъ, который задерживается пробкой изъ стекляннй ваты; фосфористый ангидридъ проходитъ черезъ нее въ парообразномъ состояніи и сгущается въ хорошо охлажденномъ приемникѣ въ видѣ бѣлаго, воскообразнаго вещества, которое можно получить и въ кристаллахъ, плавящихся при 22.5° и кипящихъ при 173.1° (въ атмосферѣ азота). Плотность пара 109.7, формула P_4O_6 отвѣчаетъ плотности пара 110. При нагреваніи до 440° фосфористый ангидридъ разлагается на красный фосфоръ и двуокись фосфора. На свѣту онъ желтѣеть, чѣмъ и объясняется желтое окрашиваніе въ нѣкоторыхъ случаяхъ фосфорнаго ангидрида. Въ холодной водѣ медленно растворяется съ образованіемъ фосфористой кислоты; въ горячей водѣ реакція идетъ энергично, съ образованіемъ красного фосфора, самовоспламеняющагося фосфористаго водорода и фосфорной кислоты. При нагреваніи на воздухѣ до 50° — 60° фосфористый ангидридъ загорается съ образованіемъ фосфорнаго ангидрида,

Фосфорноватая окись, четырехокись (двуокись)

фосфора P_2O_4 .

Это соединеніе образуется, какъ выше указано, изъ P_4O_6 , и представляетъ собою безвѣтные, блестящіе кристаллы, образующіе при дѣйствіи воды фосфористую и фосфорную кислоты. Въ этомъ отношеніи оно напоминаетъ азотноватый ангидридъ N_2O_4 , при дѣйствіи воды образующій азотную и азотистую кислоты.

Фосфорный ангидридъ P_2O_5 .

Это соединеніе образуется при горѣніи фосфора въ кислородѣ или избыткѣ сухого воздуха въ видѣ бѣлой, объемистой, снѣгообразной массы, жадно поглощающей, притягивающей воду, съ образованіемъ фосфорной кислоты. Фосфорный ангидридъ представляетъ собою вещество, наиболѣе жадно соединяющееся съ водою и примѣняемое поэтому для наиболѣе тщательнаго высушиванія различныхъ веществъ. Известны два его видоизмѣненія, образующіяся одновременно при вышеуказанномъ способѣ полученія: одно изъ нихъ—кристаллическое, возгоняется при 250° ; другое—аморфное, летуче только при краснокальильномъ жарѣ; пары его сгущаются въ видѣ кристалловъ. При нагреваніи выше 250° кристаллическое видоизмѣненіе переходитъ въ аморфное.

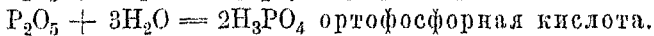
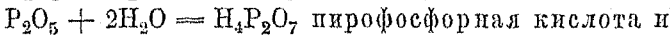
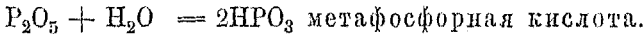
При нагревании съ углемъ фосфорный ангидридъ возстано-
вляется до фосфора.

Плотность пара фосфорнаго ангидрида при краснокалильномъ
жарѣ отвѣчаетъ формулѣ $(P_2O_5)_2$.

Кислоты фосфора.

145. Изъ перечисленныхъ окисловъ фосфора только два даютъ
соотвѣтствующія кислоты, а именно P_4O_6 и P_2O_5 ; соединяясь съ
различными количествами воды, они образуютъ по нѣсколько
кислотъ.

Для P_2O_5 имѣемъ:

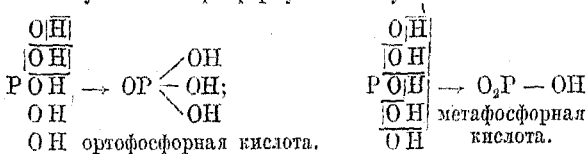


P_4O_6 даетъ метафосфористую кислоту HPO_3 и фосфористую кис-
лоту H_3PO_3 . Кроме того имѣется еще двѣ кислоты фосфора,
ангидриды которыхъ неизвѣстны, а именно фосфорноватистая
кислота H_3PO_2 и фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$ ¹⁾.

Связь между орто-, про-, и метафосфорной кислотой можетъ быть опре-
дѣлена кроме того на основаніи слѣдующихъ соображеній. Въ 141 указано,
что при дѣйствіи воды пятихлористый фосфоръ превращается въ фосфорную
и соляную кислоты. Можно себѣ представить, что сначала всѣ пять атомовъ
хлора замѣщаются гидроксильными:

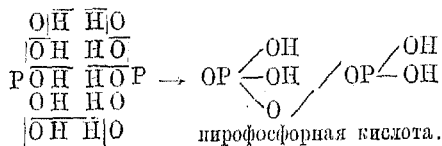


Такое соединеніе однако неизвѣстно; происходитъ выдѣленіе одной
молекулы воды и получается обыкновенная, ортофосфорная кислота H_3PO_4 ;
такимъ же образомъ, посредствомъ выдѣленія 2 молекулъ воды изъ кислоты
 $P(OH)_5$ можно получить метафосфорную кислоту:

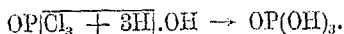


Образованіе пиропосфорной кислоты въ такомъ случаѣ можно объяс-
нить выдѣленіемъ трехъ молекулъ воды изъ двухъ молекулъ $P(OH)_5$.

¹⁾ Последней кислотѣ по формулѣ отвѣчаетъ ангидридъ $P_2O_4 = H_4P_2O_6 - 2H_2O$, не образующій однако съ водою этой кислоты и обратно изъ нея не получаемый.



Формулу ортофосфорной кислоты можно произвести также отъ хлориди фосфора:



Съ этой точки зрѣнія мы можемъ установить не только связь между различными кислотами фосфора, но и ихъ структурныя формулы. Имѣются и другіе примѣры такого образованія кислотъ, напр., іодныя кислоты; въ 62 разсмотрѣна только одна іодная кислота. Извѣстны, однако, соли нѣсколькихъ іодныхъ кислотъ: MJO_4 ; M_3JO_5 ; M_5JO_6 и т. д. Все эти соединенія выводятся изъ гипотетической кислоты $\text{J}(\text{OH})_7$, въ которой іодъ соединенъ съ числомъ водныхъ остатковъ, отвѣчающимъ его максимальной атомности. Мы имѣемъ, слѣдовательно: $\text{J}(\text{OH})_7 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{JO}_6$; $\text{J}(\text{OH})_7 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{JO}_5$; $\text{J}(\text{OH})_7 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{HJO}_4$.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 .

146. Ортофосфорная кислота можетъ быть получена прямымъ синтезомъ изъ элементовъ; при горѣніи фосфора образуется P_2O_5 , дающій при раствореніи въ водѣ фосфорную кислоту. Объ образованіи фосфорной кислоты при дѣйствіи на фосфоръ азотной кислоты см. 134. Она можетъ быть получена и при окисленіи соединенийъ, содержащихъ фосфоръ и водородъ; PH_3 и низшія кислоты фосфора при окисленіи переходятъ въ фосфорную кислоту.

Обыкновенно фосфорную кислоту получаютъ окисленіемъ фосфора азотной кислотой, или выдѣленіемъ ея изъ солей, причемъ обыкновенно пользуются кальціевою солью $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; на эту соль дѣйствуютъ разбавленной сѣрной кислотой; получается сѣрно-кальціевая соль CaSO_4 , мало растворимая въ водѣ, и растворъ фосфорной кислоты, стущаемый выпариваніемъ. При обыкновенной температурѣ ортофосфорная кислота представляетъ собою твердое кристаллическое вещество, плавящееся при 38.6° , безъ запаха, легко растворимое въ водѣ; растворъ имѣетъ сильно кислую реакцію.

Ортофосфорная кислота обладаетъ свойствами сильной кислоты; растворяетъ многіе металлы съ выдѣленіемъ водорода. Она, однако, гораздо менѣе распадается на іоны, чѣмъ соляная кислота; растворъ 1 граммъ-молекулы въ 10 литрахъ воды содержитъ только

одну четверть того количества іоновъ водорода, которое содержится въ растворѣ 1 граммъ-молекулы хлористаго водорода въ томъ же количествѣ воды. Іоны фосфорной кислоты — главнымъ образомъ H^{\cdot} и $\text{H}_2\text{PO}_4'$. Всѣ три атома водорода способны замѣщаться металлами, т. е. фосфорная кислота трехосновная. Поэтому она образуетъ три ряда солей, посредствомъ замѣщенія одного, двухъ или трехъ атомовъ водорода металломъ, — кислымъ однометалльнымъ и двуметалльнымъ соли и среднимъ трехметалльнымъ. Соли щелочныхъ металловъ всѣхъ трехъ родовъ въ водѣ растворимы; соли щелочно-земельныхъ металловъ трехметалльные и двуметалльные въ водѣ нерастворимы, однометалльные — растворимы. Соли фосфорной кислоты съ остальными металлами нерастворимы въ водѣ, но растворимы въ минеральныхъ кислотахъ. Это объясняется тѣмъ, что фосфорная кислота слабѣе другихъ минеральныхъ кислотъ — соляной, азотной и сѣрной. При дѣйствіи какой либо изъ этихъ кислотъ, напр., соляной, на нерастворимую соль фосфорной кислоты происходитъ двойное разложеніе, но затѣмъ въ жидкости образуются неионизованныя молекулы фосфорной кислоты въ тѣмъ большемъ количествѣ, чѣмъ больше прибавлено соляной кислоты, такъ какъ соляная кислота, будучи сама въ значительной степени разложена на іоны, заставляетъ іоны фосфорной кислоты H^{\cdot} и $\text{H}_2\text{PO}_4'$ соединяться между собою съ образованіемъ неразложившейся на іоны фосфорной кислоты; въ присутствіи достаточнаго количества соляной кислоты остающихся іоновъ PO_4''' становится недостаточно для того, чтобы съ присутствующими іонами металловъ идти до предѣла произведенія растворимости, вслѣдствіе чего вся соль фосфорной кислоты переходитъ въ растворъ (73).

Изъ этого слѣдуетъ, что нерастворимыя въ водѣ соли въ общемъ растворяются только въ кислотахъ, болѣе сильныхъ, чѣмъ кислота данной соли. Исключеніе составляютъ только соли, для которыхъ величина произведенія растворимости очень мала, напр., нѣкоторыя сѣрнистыя соединенія (73).

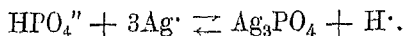
При нагреваніи до 213° ортофосфорная кислота выдѣляетъ воду, съ образованіемъ преимущественно пиро-кислоты, хотя вначалѣ образуется и немного мета-кислоты. При дальнѣйшемъ нагреваніи пиро-кислота переходитъ также въ метакислоту.

Соли ортофосфорной кислоты съ азотносеребряной солью образуютъ желтый осадокъ фосфорносеребряной соли Ag_3PO_4 , растворимой въ азотной кислотѣ и аммиакѣ. При однометалльной или дву-

металльной соли фосфорной кислоты осаждение не полное, такъ какъ при реакціи образуется свободная азотная кислота, растворяющая обратную часть осадка:

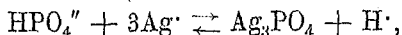


или въ іонахъ:



Если прибавить избытокъ уксуснонатріевой соли ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$), осаждение получается полное.

Причина этого явленія ясна. Прибавленіе уксуснонатріевой соли заставляеть іоны уксусной кислоты $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ соединяться съ іонами H' , такъ какъ уксусная кислота, въ качествѣ кислоты слабой, мало разложена на іоны, и іонизація ея еще болѣе уменьшается отъ прибавленія избытка уксуснонатріевой соли. Поэтому въ уравненіи:



іоны водорода исчезаютъ, образуя съ катиономъ уксусной кислоты недиссоціированную уксусную кислоту, остаются іоны NO_3' азотной кислоты и іоны Na (изъ уксуснонатріевой соли), т. е. другими словами, происходитъ замѣна сильной (свободной) азотной кислоты слабою уксусною кислотою, не переводящей въ растворъ фосфорносеребряную соль. Такимъ образомъ въ уравненіи равновѣсія направленіе реакціи справа налѣво становится невозможнымъ, и реакція слѣва направо дѣлается полной, вслѣдствіе чего все количество фосфорной кислоты переходитъ въ осадокъ въ видѣ фосфорносеребряной соли.

Всѣ щелочныя соли фосфорной кислоты растворимы въ водѣ. Реакціи водныхъ растворовъ этихъ солей различны. Растворъ однометалльной соли KH_2PO_4 имѣеть кислую реакцію; растворъ двуметалльной соли слабо щелочную реакцію, а растворъ трехметалльной соли сильно щелочную реакцію. Разсмотримъ подробнѣе причину этого явленія.

Кислая реакція соли KH_2PO_4 объясняется тѣмъ, что ея аніонъ $\text{H}_2\text{PO}_4'$ (аналогичный аніону HSO_4') способенъ далѣе разлагаться на іоны H' и HPO_4'' , изъ которыхъ первый обусловливаетъ кислую реакцію.

Слабо щелочная реакція соли K_2HPO_4 объясняется ея гидролизомъ (66). Эта соль въ слабомъ растворѣ въ значительной степени разложена на іоны $2\text{K}'$ и HPO_4'' .

Но въ то время, какъ кислота H_3PO_4 обладаетъ довольно большою склонностью разлагаться на іоны (H^+ и H_2PO_4'), разложеніе іона H_2PO_4' на дальнѣйшіе іоны H^+ и HPO_4'' сравнительно незначительно, такъ что іонъ H_2PO_4'' можно разсматривать, какъ самостоятельную слабую кислоту. Далѣе, если, въ растворѣ имѣется много іоновъ HPO_4'' , они естественно обладаютъ стремленіемъ соединиться съ іонами H^+ , такъ какъ равновѣсіе въ системѣ $H^+ + HPO_4'' \rightleftharpoons H_2PO_4'$ возможно только при преобладаніи H_2PO_4' (слабой кислоты). Іоны H^+ въ этомъ уравненіи пополняются водою, разложеной на іоны H^+ и OH^- въ только ничтожной степени. Если же іоны H^+ соединяются съ іонами HPO_4'' , въ растворѣ остается избытокъ іоновъ OH^- , обуславливающихъ щелочную реакцію.

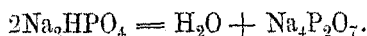
Точно также объясняется и сильно щелочная реакція раствора соли K_3PO_4 . Въ водномъ растворѣ присутствуютъ іоны PO_4''' , имѣющіе еще большее стремленіе соединиться съ іонами H^+ , поэтому они обуславливаютъ образованіе въ жидкости еще большаго избытка іоновъ OH^- , являющагося причиной сильно щелочной реакціи.

Изъ амміачнаго раствора фосфорная кислота осаждается солями магнія въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка фосфорноаммонійномагніевой соли $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$.

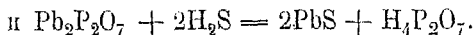
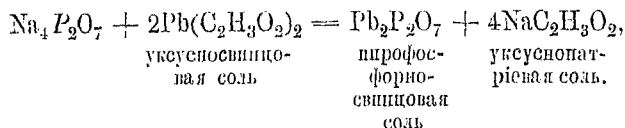
Второй характерной реакціей на фосфорную кислоту служитъ образованіе желтаго, мелкокристаллическаго осадка, образующагося при дѣйствіи молибденовоаммоніевой соли въ присутствіи азотной кислоты, особенно при нагрѣваніи; приблизительный составъ этого осадка $12MoO_3 + (NH_4)_3PO_4 + 4H_2O$. Преимущество этой реакціи заключается въ томъ, что она происходитъ въ кислому растворѣ, большая же часть солей фосфорной кислоты растворима только въ кислотахъ.

Пиррофосфорная кислота $H_4P_2O_7$.

147. Объ одномъ изъ способовъ образованія этой кислоты было уже упомянуто выше. Обыкновенно же пиррофосфорную кислоту получаютъ изъ двуметалльной фосфорнонатріевой соли (обыкновенной продажной фосфорнонатріевой соли); при нагрѣваніи этой соли изъ 2 молекулъ выдѣляется одна молекула воды съ образованіемъ пиррофосфорнонатріевой соли:



Полученную соль пиррофосфорной кислоты растворяют въ водѣ и осаждаютъ пиррофосфорную кислоту уксусносвинцовой солью въ видѣ пиррофосфорносвинцовой соли, которую затѣмъ разлагаютъ съ водородомъ:



Получается нерастворимый въ водѣ сѣрнистый свинецъ и въ растворѣ пиррофосфорная кислота. Изъ этого раствора пиррофосфорная кислота можетъ быть получена испареніемъ его при низкой температурѣ въ безвоздушномъ пространствѣ въ видѣ безцвѣтной стекловидной массы. Въ водномъ растворѣ, приготовленномъ при обыкновенной температурѣ, она довольно долго сохраняется безъ измѣненія; при нагреваніи воднаго раствора она переходитъ въ ортофосфорную кислоту (145), особенно легко въ присутствіи небольшихъ количествъ другихъ минеральныхъ кислотъ.

Всѣ четыре атома водорода пиррофосфорной кислоты способны замѣщаться металлами; поэтому можно было бы ожидать образованія четырехъ рядовъ солей; въ дѣйствительности же известны только два ряда солей, состава $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Среднія и кислыя соли щелочныхъ металловъ въ водѣ растворимы; среднія соли другихъ металловъ нерастворимы въ водѣ, кислыя соли большей частью растворимы.

Пиррофосфорная кислота отличается отъ ортофосфорной тѣмъ, что растворы ея солей съ азотносеребряной солью даютъ бѣлый осадокъ $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$; отъ мета-кислоты отличается тѣмъ, что не свертываетъ яичный бѣлокъ и съ хлористымъ баріемъ не даетъ осадка.

Метафосфорная кислота HPO_3 .

148. Эта кислота получается нагреваніемъ ортокислоты или пирокислоты, до прекращенія выдѣленія воды, или прокалivanіемъ фосфорноаммоціевой соли $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Мета-кислота составляетъ также первый продуктъ при раствореніи P_2O_5 въ холодной водѣ.

При обыкновенной температурѣ метафосфорная кислота представляетъ собою стекловидную массу (откуда и названіе стекло-

видной фосфорной кислоты), плавящуюся при нагревании и легко вытягиваемую в нити. При сильном прокаливании она улетучивается без разложения, не распадаясь на P_2O_5 и H_2O . При кипячении водного раствора переходит в ортофосфорную кислоту. Жадно поглощает воду; этим свойством ее иногда пользуются на практике.

Метафосфорная кислота одноосновна, соответственно формулѣ HPO_3 ; изъ солей ее только соли щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ. Въ растворѣ метафосфорная кислота отличается отъ ортофосфорной и шифосфорной способностью свертывать бѣлогъ и давать бѣлые осадки съ хлористымъ баріемъ и хлористымъ кальціемъ. Пары метафосфорной кислоты при яркочерномъ каленіи состоятъ главнымъ образомъ изъ молекулъ $H_2P_2O_6$ (димера метафосфорной кислоты), отчасти повидимому диссоциированныхъ, и кромѣ того удерживающихъ небольшой избытокъ воды.

Извѣстны также соли полимерныхъ метафосфорныхъ кислотъ, напр., $K_2P_2O_6$ (димера метафосфорнокалиевая соль), затѣмъ соли три-, тетра и гексаметафосфорныхъ кислотъ, т. е. $H_3P_3O_9$, $H_4P_4O_{12}$ и $H_6P_6O_{18}$.

Фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$.

149. Если палочки продажнаго желтаго фосфора подвергать медленному окисленію во влажномъ воздухѣ, какъ показано на рис. 46 и 47 (каждая

палочка помѣщается отдѣльно въ трубкѣ *ab* во избежаніе опасности воспламененія; нѣсколько такихъ трубочекъ помѣщаются подъ колокольцемъ на воронкѣ, вставленной въ стеклянку съ водою) получается кислая жидкость, содержащая въ растворѣ кислоты фосфорную, фосфористую и фосфорноватую.

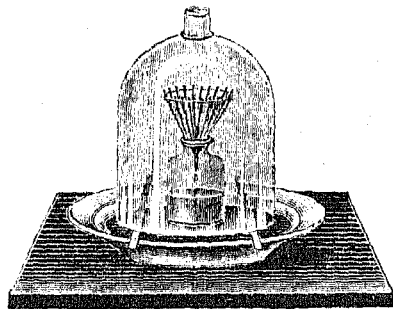


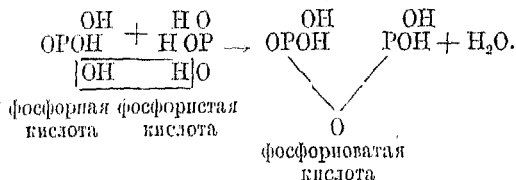
Рис. 46.

Рис. 47.

Медленное окисленіе влажнаго фосфора.

Этотъ растворъ нейтрализуютъ содой и выпариваютъ, причемъ выделяется трудно растворимая кислая фосфорноватонатріевая соль $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$. Если растворить эту соль въ водѣ и прибавить хлористаго барія, образуется осадокъ фосфорноватобаріевой соли, изъ которой при помощи разбавленной сѣрной кислоты получается растворъ свободной фосфорноватой кислоты; растворъ этотъ можно при 30° выпарить безъ разложенія до консистенціи сиропа, при дальнѣйшемъ пенареніи котораго въ вакуумѣ выделяются кристаллы

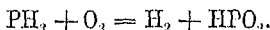
свободной кислоты. При нагревании и в присутствии других минеральных кислот фосфорноватая кислота превращается в растворъ в смѣсь фосфористой и фосфорной кислотъ, вслѣдствіе чего ее и можно считать смѣшаннымъ ангидридомъ (върѣше, ангидрокислотой) этихъ двухъ кислотъ:



Кромѣ того фосфорноватая кислота образуется при окисленіи фосфора растворомъ мѣднаго купороса (134); ея серебряная соль образуется при окисленіи фосфора азотной кислотой въ присутствіи азотносеребряной соли. Фосфорноватая кислота четырехосновна, такъ какъ известны 4 ряда ея солей. Впрочемъ опредѣленіе молекулярнаго вѣса ея метиловаго эфира приводитъ, поиндигому, къ формулѣ H_2PO_3 , а не $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Метафосфористая кислота HPO_2 .

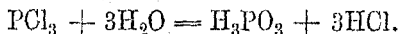
150. Это соединеніе образуется при медленномъ окисленіи газообразнаго фосфористаго водорода подѣ малымъ давленіемъ (137):



Стѣнки сосуда покрываются нерѣстными кристаллами HPO_2 ; они плавятся гораздо выше кристалловъ фосфористой кислоты и при дѣйствіи водяного пара переходять въ фосфористую кислоту.

Фосфористая кислота H_3PO_3 .

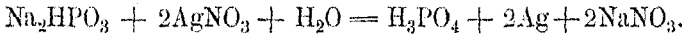
151. Въ 149 указано, что эта кислота образуется при медленномъ окисленіи фосфора во влажномъ воздухѣ. Проще она получается разложеніемъ треххлористаго фосфора водою:



Полученная жидкость выпаривается на голомъ огнѣ, до температуры въ 180° , для выдѣленія хлористаго водорода, затѣмъ по охлажденіи изъ раствора кристаллизуется фосфористая кислота, плавящаяся при 70.1° и отличающаяся крайней гигроскопичностью. При нагреваніи она разлагается на фосфорную кислоту и PH_3 ; представляетъ собою сильный восстановитель, причемъ сама окисляется въ фосфорную кислоту. Кислородъ воздуха ее медленно окисляетъ; изъ растворовъ хлорнаго золота, азотносеребряной соли и др. она выдѣляетъ свободные металлы; характерной реакціей можетъ также служить восстановленіе сѣрнистой кислоты въ сѣру,

происходящее уже при обыкновенной температурѣ (хотя и медленно), при смѣшеніи ихъ растворовъ.

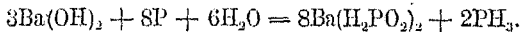
Несмотря на то, что въ составъ фосфористой кислоты входятъ три атома водорода, она двусловна. Соли фосфористой кислоты не измѣняются на воздухѣ, но окисляются при дѣйствіи окислителей; онѣ выдѣляютъ, напр., изъ солей благородныхъ металловъ свободные металлы, какъ и свободная кислота, которая при этомъ образуется:



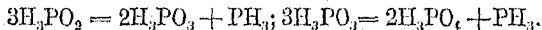
При нагреваніи онѣ разлагаются большей частью на водородъ, соль пирофосфорной кислоты и фосфористые металлы. Растворимыя въ водѣ соли фосфористой кислоты даютъ съ баритовой или известковой водою осадки.

Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 .

152. Соли этой кислоты получаютъ при нагреваніи фдкого натра, известкового молока или баритовой воды съ желтымъ фосфоромъ (136):



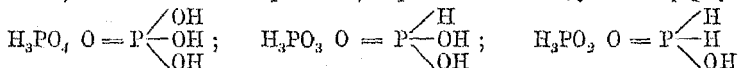
Изъ этихъ солей свободная кислота выдѣляется дѣйствіемъ сѣрной кислоты; ея водный растворъ выпариваютъ при температурѣ $80^\circ - 90^\circ$, послѣ чего при сильномъ охлажденіи выдѣляются кристаллы свободной кислоты; послѣ многократной кристаллизаціи она плавится при 26.5° . При нагреваніи до $130^\circ - 140^\circ$ они распадаются на PH_3 и фосфорную кислоту; при болѣе высокой температурѣ первая въ свою очередь распадается на PH_3 и фосфорную кислоту. При сильномъ нагреваніи фосфорноватистая кислота распадается по уравненіямъ:



Конечными продуктами является PH_3 и фосфорная кислота.

Фосфорноватистая кислота очень сильный восстановитель. Какъ свободная кислота, такъ и ея соли выдѣляютъ золото, серебро и ртуть изъ растворовъ ихъ солей, SO_2 при обыкновенной температурѣ восстанавливается до сѣры. Фосфорноватистая кислота при этихъ реакціяхъ окисляется въ фосфорную кислоту. Отъ фосфористой кислоты она отличается своимъ отношеніемъ къ раствору сѣрноводной соли; при нагреваніи выдѣляется красный осадокъ подородистой мѣди Cu_2H_2 . Фосфорноватистая кислота одноосновна ⁴⁾.

⁴⁾ Различная основность трехъ кислотъ, фосфорной, фосфористой и фосфорноватистой, несмотря на содержаніе трехъ атомовъ водорода во всѣхъ трехъ кислотахъ, объясняется ихъ строеніемъ, выражающимся слѣдующими формулами:



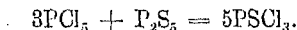
причемъ металломъ замѣщаются только атомы водорода въ водимыхъ остаткахъ.

Соединения фосфора съ сѣрой.

153. Извѣстно нѣсколько соединений фосфора съ сѣрой; всѣ они получаютъ при соответствующемъ нагреваніи этихъ элементовъ. Такъ какъ реакція при желтомъ фосфорѣ идетъ очень бурно, пользуются обыкновенно краснымъ фосфоромъ.

Пятисѣрный фосфоръ P_2S_5 , применяемый въ органической химіи, — кристаллическое вещество желтаго цвѣта, плавящееся при 274° — 276° и кипящее при 518° . При нагреваніи съ водою образуетъ фосфорную кислоту и сѣроводородъ. Пятисѣрный фосфоръ соединяется съ 3 молекулами K_2S , съ образованіемъ соли сульфопосфорной кислоты (K_3PS_4), т. е. соли фосфорной кислоты, въ которой кислородъ замѣщенъ сѣрой.

Далѣе извѣстенъ рядъ соединений фосфора съ сѣрой и галогенами, напр., треххлористый фосфоръ PCl_3 , соединеніе отѣвчающее $POCl_3$, и получающееся при дѣйствіи H_2S на PCl_5 ; удобнѣе получить это соединеніе дѣйствіемъ пятихлористаго фосфора на пятисѣрный фосфоръ, аналогично полученію хлорокиси фосфора:



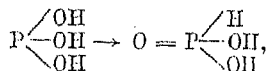
Это—безцвѣтная жидкость, кипящая при 125° , разлагаемая водою на фосфорную и соляную кислоты и сѣроводородъ.

Соединения, заключающія фосфоръ и азотъ.

154. Извѣстны многочисленныя соединенія этого рода; напр., моноамидофосфорная кислота $OP \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} (OH)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ и диамидофосфорная кислота $OP \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ (NH_2)_2 \end{matrix}$; какъ показываютъ названія, эти соединенія обладаютъ кислотными свойствами.

При пропусканіи сухаго амміака черезъ PCl_5 получается бѣлая масса, состоящая, повидному, изъ смеси нашатыря (NH_4Cl) и вещества состава $PCl_3(NH_3)_2$. При дѣйствіи воды она образуетъ фосфорамидъ $PO(NH)(NH_2)$,

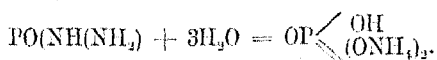
Формула ортофосфорной кислоты подтверждается ея образованіемъ изъ хлорокиси фосфора, при разложеніи ея водою; причемъ хлорокись фосфора является хлорангидридомъ фосфорной кислоты. По аналогіи реакціи образованія изъ треххлористаго фосфора фосфористая кислота должна была бы имѣть строеніе $P(OH)_3$, съ трехатомнымъ фосфоромъ и тремя подвижными остатками, но повидному при раствореніи въ водѣ происходитъ измѣненіе строенія, съ переходомъ фосфора изъ трехатомнаго въ пятиатомный и уничтоженіемъ одного воднаго остатка:



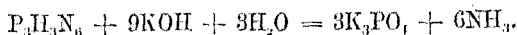
вслѣдствіе чего фосфористая кислота дѣлается двусосновой кислотой.

Пер.

бѣлый, нерастворимый порошокъ: при кипяченіи его съ водою получается кислая фосфорноаммоніевая соль:



Фосфамъ, состава $\text{P}_3\text{H}_3\text{N}_3$, получается при дѣйствіи амміака на пятихлористый фосфоръ, если продуктъ этой реакціи нагревать безъ доступа воздуха, до прекращенія выдѣленія паровъ нитратыри. Онъ нерастворимъ въ водѣ; при сплавленіи съ жидкимъ кали разлагается по уравненію:



Мышьякъ.

155. Мышьякъ встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи, въ видѣ самороднаго мышьяка, но чаще въ соединеніи съ сѣрой (реальгаръ As_2S_2 ; аурипигментъ As_2S_3), или въ соединеніи съ металлами (мышьяковый колчеданъ FeSAs , кобальтовый блескъ CoAsS) или наконецъ въ соединеніи съ кислородомъ As_2O_3 (бѣлый мышьякъ).

Полученіе мышьяка. Мышьяковый колчеданъ уже при простомъ нагреваніи выдѣляетъ мышьякъ, который при этомъ возгоняется. Изъ бѣлага мышьяка свободный мышьякъ получается возстановленіемъ при помощи угля:



Физическія свойства и аллотропическія видоизмѣненія. Мышьякъ обыкновенно имѣетъ кристаллическое сложеніе; онъ сѣростального цвѣта, удѣльнаго вѣса 5.727 при 14° , хорошо проводитъ электрическій токъ, при обыкновенномъ давленіи возгоняется безъ плавленія; подъ высокимъ давленіемъ плавится при 500° . При возгонкѣ въ струѣ водорода получается вторая кристаллическая форма вмѣстѣ съ чернымъ видоизмѣненіемъ, которое по *Ретджерсу* также имѣетъ кристаллическое сложеніе. Аморфное видоизмѣненіе образуется при разложеніи мышьяковистаго водорода нагреваніемъ, причемъ мышьякъ осаждается въ видѣ темнокоричневаго слоя на стѣнкахъ стеклянн. трубки. Наконецъ существуетъ еще одно аллотропическое видоизмѣненіе желтаго цвѣта, образующееся при быстрымъ и сильномъ охлажденіи паровъ мышьяка жидкимъ воздухомъ въ темнотѣ; желтый мышьякъ летучъ и очень свѣточувствителенъ; даже при температурѣ жидкаго воздуха (-180°), при которой онъ постояненъ въ темнотѣ, отъ дѣйствія свѣта ауэровской горѣлки

онъ переходитъ въ черное видоизмѣненіе. Если вынуть сосудъ съ желтымъ мышьякомъ изъ жидкаго воздуха, то вслѣдствіе повышенія температуры это превращеніе происходитъ быстро и въ темнотѣ. Отмѣтимъ, что растворъ желтаго видоизмѣненія въ сѣроуглеродѣ (въ которомъ растворяется до 70%) значительно постояннѣе по отношенію къ свѣту и теплотѣ; при охлажденіи изъ этого раствора выкристаллизовывается желтый мышьякъ. Отношеніе между желтымъ и чернымъ мышьякомъ вполне соответствуетъ соотношенію между желтымъ и краснымъ фосфоромъ; впрочемъ желтое видоизмѣненіе мышьяка значительнѣе менѣе постоянно. При высокой температурѣ (360°) всѣ видоизмѣненія мышьяка переходятъ въ обыкновенное кристаллическое видоизмѣненіе.

Плотность пара. Пары мышьяка лимонножелтаго цвѣта; плотность ихъ 10.2 (воздухъ=1) при температурѣ около 860°, слѣдовательно молекулярный вѣсъ 293.8. При 1600—1700° плотность пара уменьшается почти вдвое и равна 5.40. Атомный вѣсъ мышьяка 75, поэтому молекула его при 860° состоитъ изъ четырехъ, а при 1600—1700° изъ двухъ атомовъ.

Химическія свойства. Въ сухомъ воздухѣ мышьякъ при обыкновенной температурѣ не измѣняется; во влажномъ воздухѣ онъ покрывается съ поверхности слоемъ окиси. При 180° онъ горитъ синимъ пламенемъ, распространяя характерный чесночный запахъ, съ образованіемъ мышьяковистаго ангидрида As_2O_3 . При высокой температурѣ непосредственно соединяется со многими элементами; въ хлорѣ при обыкновенной температурѣ горитъ.

Мышьяковистый водородъ AsH_3 .

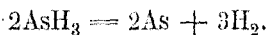
156. Это соединеніе не удалось получить непосредственнымъ синтезомъ изъ элементовъ; образуется оно изъ различныхъ соединеній мышьяка при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія (цинкъ и сѣрная кислота), но конечно съ примѣсью избытка свободнаго водорода. Чистый AsH_3 получается при дѣйствіи разбавленной сѣрной кислоты на мышьяковистый цинкъ или мышьяковистый натрій.



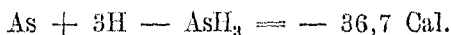
Физическія свойства. Мышьяковистый водородъ—газь, сгущающійся при -40° въ жидкость, застывающую при -110° . Плотность его 38.9 (H=1). Обращаться съ нимъ слѣдуетъ съ боль-

той осторожностью, такъ какъ онъ весьма ядовитъ. Присутствие его опредѣляется впрочемъ довольно легко по его характерному запаху.

Химическія свойства. При нагреваніи мышьяковистый водородъ разлагается на свои составныя части: напр., при пропусканіи его черезъ раскаленную стеклянную трубку на стѣнкахъ происходитъ осажденіе мышьяка въ видѣ зеркальнаго слоя. Далѣе, мышьяковистый водородъ разлагается индукціонными искрами. Въ томъ и другомъ случаѣ объемъ образовавшагося водорода въ полтора раза больше объема разложеннаго мышьяковистаго водорода, по уравненію:



Мышьяковистый водородъ соединеніе эндотермическое:



При дѣйствіи ртутной воды его удалось взорвать (119).

Мышьяковистый водородъ горитъ блѣднымъ пламенемъ; при достаточномъ доступѣ воздуха образуются вода и As_2O_3 ; если же притокъ воздуха недостаточенъ или если пламя охладить, то выдѣляется свободный мышьякъ. При нагреваніи калия или натрія въ струѣ мышьяковистаго водорода образуются мышьяковистые металлы AsK_3 и AsNa_3 . Изъ очень крѣпкаго раствора азотносеребряной соли мышьяковистый водородъ осаждаетъ соединеніе $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$ желтаго цвѣта:



Отъ прибавленія воды оно разлагается съ образованіемъ мышьяковистой и азотной кислотъ и выдѣленіемъ металлическаго серебра.

Эта реакція (*Туттейта*) можетъ служить для открытія мышьяка и производится слѣдующимъ образомъ. Каллею 50%-наго раствора азотносеребряной соли смачиваютъ кусочекъ фильтровальной бумаги и держатъ ее надъ пробиркой, въ которую помѣщаютъ цинкъ, разбавленную серную кислоту и испытуемое на содержаніе мышьяка вещество. Пробирку закрываютъ ваткомъ ваты для защиты бумаги отъ разбрызгиванія жидкости. Въ присутствіи мышьяка получается желтое пятно, чернѣющее отъ дѣйствія воды.

Составъ мышьяковистаго водорода. При пропусканіи AsH_3 черезъ раскаленную окись мѣди образуются вода и мышьяковистая мѣдь, на основаніи чего можно установить отношеніе между водородомъ и мышьякомъ; оказывается, что на 24.97 вѣсовыхъ частей мышьяка приходится 1 вѣсовая часть водорода. Такъ какъ моле-

кулярный вѣсъ, вычисленный по плотности (см. выше) равенъ 77,9, а атомный вѣсъ мышьяка 75, то составъ мышьяковистаго водорода выражается формулой AsH_3 .

Открытие мышьяка.

157. Большая часть соединений мышьяка крайне ядовиты. Нѣкоторые изъ нихъ, напр., бѣлый мышьякъ As_2O_3 , аурипигментъ As_2S_3 , швейпфуртская зелень (мышьяковистомѣдная соль) и др., встрѣчаются въ продажѣ; поэтому, возможны случаи отравленія мышьякомъ. Далѣе, нѣкоторые соединенія мышьяка, благодаря ихъ яркому зеленому цвѣту, применяются для окрашиванія обоевъ, завѣсѣй и т. п.; въ комнатахъ, оклеенныхъ, напр., такими обоями, всегда носятся частички мышьяковой пыли, вредно вліяющей на здоровье. Кроме того одинъ изъ видовъ плѣсневыхъ грибовъ (*penicillium breviscaule*), выделяетъ изъ такихъ обоевъ и тканей летучія и очень ядовитыя соединенія мышьяка. Поэтому нерѣдко приходится рѣшать вопросъ о содержаніи мышьяка въ данныхъ краскахъ, содержимомъ желудка при от-

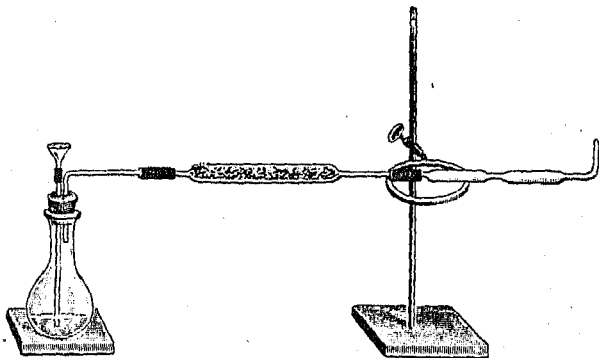


Рис. 48. Приборъ Марша.

равленіи и т. д. Для рѣшенія подобныхъ вопросовъ выработаны методы, позволяющіе доказать присутствіе даже самыхъ незначительныхъ количествъ мышьяка, и состоящіе въ общихъ чертахъ въ слѣдующемъ. Сначала разрушаютъ данное органическое вещество обработкою на водяной банѣ соляной кислотой, съ прибавленіемъ бертолетовой соли, причемъ образующіеся хлористый мышьякъ $AsCl_3$, летучій съ водяными парами (158), переходитъ въ нелетучую мышьяковую кислоту. Затѣмъ, удаляютъ хлоръ нагреваніемъ, фильтруютъ жидкость и пропускаютъ въ фильтрѣ сѣроводородъ, для осажденія мышьяка въ видѣ сѣрнистаго мышьяка, который затѣмъ растворяютъ въ азотной кислотѣ (сурьму, предварительно выделяютъ); растворъ выпариваютъ для удаленія избытка кислоты, растворяютъ сухой остатокъ въ водѣ и полученный такимъ образомъ растворъ исследуютъ въ приборѣ Марша (рис. 48).

Приборъ *Марша* состоитъ изъ небольшой колбы, въ которой происходитъ выдѣленіе водорода изъ цинка и сѣрной кислоты. Приготовленный, по предыдущему, растворъ вливаютъ черезъ трубчатую воронку, доходящую до дна колбы. Содержащійся въ растворѣ мышьякъ превращается водородомъ въ моментъ выдѣленія въ мышьяковистый водородъ. Смѣсь обоихъ газовъ высасывается въ широкую трубку, наполненную кусками хлористаго кальция и поступаетъ въ стеклянную трубку изъ тугоплавкаго стекла, суженную въ нѣсколькихъ мѣстахъ и ограничивающуюся направленнымъ вверхъ колѣномъ съ узкимъ отверстиемъ, у котораго смѣсь газовъ закипаетъ. Затѣмъ тугоплавкую трубку нагреваютъ горѣлкой передъ суженными мѣстами, причемъ происходитъ разложеніе мышьяковистаго водорода и образовавшійся мышьякъ осаждается въ видѣ блестящаго металлическаго зеркала на суженіяхъ трубки. По виду и толщинѣ этого зеркальнаго слоя можно судить о количествѣ мышьяка въ изслѣдуемомъ образцѣ. Если трубку не нагревать, мышьяковистый водородъ доходить до пламени, въ которомъ онъ сгораетъ. При введеніи въ пламя холодной поверхности, напр., холодной фарфоровой чашки, горѣніе дѣлается неполнымъ и мышьякъ осаждается въ чашкѣ въ видѣ зеркальныхъ пятенъ, легко растворимыхъ въ растворѣ хлорноватисто-натріевой соли (съ образованіемъ мышьяковонатріевой соли); эта реакція позволяетъ отличать мышьяковое зеркало отъ сурьмянаго, нерастворимаго въ данномъ растворѣ.

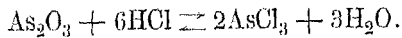
Мышьякъ является элементомъ, довольно распространеннымъ, хотя и въ незначительныхъ количествахъ, поэтому слѣдуетъ имѣть въ виду возможность присутствія его въ употребляемыхъ реактивахъ и стеклянныхъ сосудахъ и предвзительно испытать ихъ чистоту, производи тотъ же опытъ, но безъ прибавленія испытываемаго вещества; только послѣ констатированія таинимъ образомъ чистоты реактивовъ, можно приступать къ самому опыту.

Для открытія мышьяка въ зеленыхъ обояхъ, тканяхъ и т. п. окрашенныхъ швейнфуртской зеленью (мышьяковистомѣдной солью), можно воспользоваться пробой *Гутцейта* или же культурой выше указаннаго грибка (*penicillium breviscaule*), разводимой на хлѣбѣ, пропитанномъ испытываемой жидкостью; ничтожные слѣды мышьяка узнаются при этомъ по чесночному запаху выдѣляющихся газовъ.

Соединенія мышьяка съ галлоидами.

158. Треххлористый мышьякъ, $AsCl_3$. Получается синтезомъ изъ элементовъ, или дѣйствіемъ соляной кислоты на мышьяковистый ангидридъ; второй способъ полученія аналогиченъ образованію хлористыхъ металловъ изъ окисей и соляной кислоты. $AsCl_3$ —бесцвѣтная, маслянистая жидкость, удѣленнаго вѣса 2.205 (d_4^0), затвердѣвающая при -18° и кипящая при 130.2° . Онъ очень ядовитъ, на воздухѣ дымитъ и образуетъ густой туманъ. При дѣйствіи небольшого количества воды образуется хлорокись

мышьяка $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$; при избыткѣ воды образуются соляная кислота и As_2O_3 . При нагреваніи въ этой системѣ отчасти вновь образуется треххлористый мышьякъ, летучій съ водяными парами, такъ что имѣется равновѣсіе:



Пятихлористый мышьякъ AsCl_5 образуется при дѣйствіи хлора при -30° на AsCl_3 . При охлажденіи ниже -40° изъ раствора выдѣляются желтые кристаллы AsCl_5 . Соединеніе это очень непрочное.

Извѣстны также пятифтористый мышьякъ AsF_5 и пятийодистый мышьякъ AsJ_5 .

Кислородныя соединенія мышьяка.

Извѣстны два кислородныхъ соединенія мышьяка: мышьяковистый ангидридъ As_2O_3 и мышьяковый ангидридъ As_2O_5 .

Мышьяковистый ангидридъ As_2O_3 .

159. Мышьяковистый ангидридъ, называемый обыкновенно бѣлымъ мышьякомъ, встрѣчается въ природѣ и образуется при горѣніи мышьяка въ кислородѣ или на воздухѣ или при окисленіи его разведенной азотной кислотой. Въ технику онъ добывается въ большихъ количествахъ обжиганіемъ мышьяковыхъ рудъ, причемъ онъ улетучивается и осаждается въ кирпичныхъ каналахъ, въ видѣ бѣлаго порошка. Для очистки его подвергаютъ возгонкѣ въ желѣзныхъ цилиндрахъ, причемъ получается прозрачная, аморфная масса (мышьяковое стекло).

Физическія свойства. Мышьяковистый ангидридъ представляетъ собою твердое вещество безъ запаха, возгоняющееся при обыкновенномъ давленіи, безъ плавленія. Сплавить его можно только при повышенномъ давленіи. До 800° плотность его паровъ 198 ($n = 1$), и молекулярная формула As_4O_6 . Выше этой температуры наступаетъ диссоціація, и при 1800° плотность пара отвѣчаетъ формулѣ As_2O_3 . Опредѣленіе повышенія температуры кипѣнія раствора его въ нитробензолѣ (кипящемъ при 205°), дало также молекулярную формулу As_4O_6 .

Видоизмѣненія мышьяковистаго ангидрида. Мышьяковистый ангидридъ извѣстенъ въ видѣ стекловиднаго или аморф-

наго видоизмѣненія, и въ кристаллическомъ состояніи въ двухъ формахъ, правильной и одноклиномѣрной системъ.

Стекловидная форма получается при возгонкѣ или при нагреваніи до температуры возгонки мышьяковистаго ангидрида; удѣльный вѣсъ ея 3.738. При храненіи стекловидные куски мышьяковистаго ангидрида черезъ нѣкоторое время становятся бѣлыми и фарфоровидными, превращаясь въ кристаллы правильной системы.

Удобнѣе получать мышьяковистый ангидридъ въ кристаллахъ правильной системы, растворяя стекловидное видоизмѣненіе въ водѣ или соляной кислотѣ, и подвергая растворъ кристаллизациі, которая въ данномъ случаѣ сопровождается сильнымъ свѣченіемъ (луминисценціей), не наблюдаемымъ, однако при перекристаллизованиі кристаллическаго мышьяковистаго ангидрида.

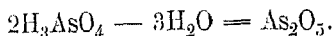
Такъ какъ превращеніе аморфнаго видоизмѣненія въ кристаллическое происходитъ уже при обыкновенной температурѣ (быстрѣе при 100°) и сопровождается выдѣленіемъ тепла, то октаэдрическое видоизмѣненіе (правильной системы) является прочною формою при обыкновенной температурѣ; стекловидная форма можетъ существовать при обыкновенной температурѣ только вслѣдствіе весьма малой скорости ея превращенія въ кристаллическое состояніе. При послѣдовательномъ нагреваніи кристаллы правильной системы переходятъ сначала въ кристаллы одноклиномѣрной системы и затѣмъ при дальнѣйшемъ нагреваніи наблюдается второе превращеніе съ образованіемъ аморфнаго видоизмѣненія. Переходныя температуры съ точностью еще не опредѣлены. Если запаивную стеклянную трубку, содержащую небольшое количество мышьяковистаго ангидрида, нагрѣть до 410°, то послѣ охлажденія въ нижней части трубки оказывается стекловидное видоизмѣненіе мышьяковистаго ангидрида, въ средней—одноклиномѣрные кристаллы и въ верхней части—кристаллы правильной системы.

Химическія свойства. Мышьяковистый ангидридъ легко восстанавливается до мышьяка, напр., при нагреваніи съ углемъ. Онъ легко также окисляется въ мышьяковый ангидридъ, почему и примѣняется въ качествѣ восстановителя. Окислителями являются хлоръ, бромъ (бромная вода), растворъ іода, марганцово-каліевая соль, крѣпкая азотная кислота и т. д. Въ водѣ онъ мало растворимъ; растворъ имѣетъ солеобразный, металлическій вкусъ и слабокислую реакцію. Въ кислотахъ онъ легче растворимъ, и по отношенію къ нимъ является основнымъ окисломъ; напр., при раствореніи въ соляной кислотѣ образуется $AsCl_3$ (158). Мышьяковистый ангидридъ сильный ядъ; противоядіемъ служатъ свѣжеосажденный гидратъ окиси желѣза.

Мышьяковый ангидридъ (As_2O_5)_x.

160. Мышьяковый ангидридъ не образуется (подобно соответственному соединенію фосфора) при горѣннѣ мышьяка на воздухѣ,

такъ какъ реакція не идетъ далѣе образованія As_2O_3 . Мышьяковый ангидридъ можетъ быть полученъ только нагреваніемъ мышьяковой кислоты:



Онъ представляетъ собою бѣлое стекловидное вещество; медленно растворяется въ водѣ, образуя мышьяковую кислоту. При нагреваніи съ углемъ легко возстаетъ до мышьяка. При высокой температурѣ распадается на кислородъ и мышьяковистый ангидридъ. Молекулярный вѣсъ его неизвѣстенъ; формула As_2O_5 эмпирическая.

Кислородныя кислоты мышьяка.

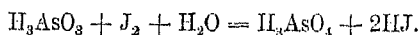
Извѣстны двѣ кислоты; мышьяковистая кислота H_3AsO_3 , существующая только въ водномъ растворѣ и въ видѣ солей, и мышьяковая кислота H_3AsO_4 , извѣстная также въ чистомъ состояніи.

Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 .

161. Мышьяковистой кислотой называется водный растворъ мышьяковистаго ангидрида; впрочемъ еще не доказано, имѣется ли въ растворѣ гидратъ H_3AsO_3 , или какой либо другой. При выпариваніи раствора вмѣсто кислоты выдѣляется ея ангидридъ. Извѣстны три ряда солей этой кислоты, въ зависимости отъ количества замѣщенныхъ металломъ атомовъ водорода; поэтому мышьяковистая кислота трехосновна. Нѣкоторые соли являются производными метамышьяковистой кислоты $HAsO_2$.

Соли щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ; соли другихъ металловъ въ водѣ нерастворимы, но легко растворяются въ кислотахъ. Нейтральный растворъ солей мышьяковистой кислоты даетъ съ азотносеребряной солью желтый осадокъ мышьяковисто-серебряной соли Ag_3AsO_3 .

Щелочной растворъ мышьяковистой кислоты (растворъ мышьяковисто-натріевой соли съ избыткомъ двууглекислой соли), легко окисляется растворомъ іода въ мышьяковую кислоту:



Такимъ растворомъ можно пользоваться для титрованія іода (93).

Мышьяковая кислота H_3AsO_4 .

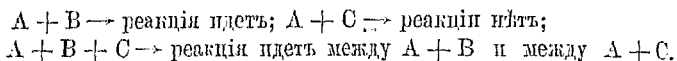
162. H_3AsO_4 получают удобнѣе всего окисленіемъ раствора мышьяковистой кислоты, нагревая его съ азотной кислотой. При сгущеніи раствора выдѣляется соединеніе состава $2H_3AsO_4 + H_2O$, отдающее при 100° кристаллизационную воду, съ образованіемъ ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4 , кристаллизующейся въ тонкихъ иглахъ. При дальнѣйшемъ нагреваніи до 180° она выдѣляетъ часть воды и переходитъ въ пиромышьяковую кислоту ($H_4As_2O_7$), состоящую изъ твердыхъ, блестящихъ кристалловъ. При болѣе сильномъ нагреваніи пирокислота теряетъ одну молекулу H_2O , съ образованіемъ бѣлой, кристаллической метамышьяковой кислоты $HAsO_3$. Это отношеніе къ нагреванію воиолнѣ аналогично превращеніямъ фосфорной кислоты, но метафосфорная кислота при дальнѣйшемъ нагреваніи не образуетъ ангидрида, тогда какъ мышьяковая кислота выдѣляетъ послѣднюю молекулу воды съ образованіемъ ангидрида (160). Пирокислота и метакислота постоянны только въ твердомъ состояніи; при обработкѣ водою онѣ переходятъ, какъ и кислоты фосфора, но гораздо быстрѣе, въ ортокислоту.

Ортомышьяковая кислота легко растворима въ водѣ и образуетъ два ряда кислотъ солей, и рядъ среднихъ солей, изъ трехметаллическихъ солей, въ водѣ растворимы только соли щелочныхъ металловъ. Реакціи мышьяковой кислоты въ общемъ сходны съ реакціями фосфорной кислоты (146); магнезiальная смѣсь (растворъ напатыри, амміака и сѣрниомагнезiевой соли) образуетъ съ солями мышьяковой кислоты бѣлый кристаллическій осадокъ мышьяковоаммоніевомагнезiевой соли $MgNH_4AsO_4$. Съ молибденовоаммоніевою солью получается желтый, мелкокристаллическій осадокъ, по составу и свойствамъ аналогичный осадку въ соляхъ фосфорной кислоты. Отличается мышьяковая кислота отъ фосфорной по цвѣту солей серебра,—фосфорносеребряная соль Ag_3PO_4 желтаго цвѣта, мышьяковосеребряная соль Ag_3AsO_4 —краснобурато.

Индуктированныя реакціи. При окисленіи какого либо окисляющаго вещества известными окислителями въ присутствіи мышьяковистой кислоты въ нѣкоторыхъ случаяхъ наблюдается, что мышьяковистая кислота, которая сама по себѣ, въ отдѣльности, даннымъ окислителемъ не окисляется, тѣмъ не менѣе также подвергается окисленію. Слѣдующій примѣръ можетъ служить для полененія сказаннаго. Бромноватая кислота не окисляетъ мышьяковистой кислоты, но сѣрнистую кислоту окисляетъ почти моментально. Если же приба-

вить какую либо соль сѣрнистой кислоты къ смѣси растворенъ бромноватой и мышьяковистой кислотъ, происходить окисленіе не только сѣрнистой кислоты, но отчасти и мышьяковистой.

Подобныя явленія наблюдаются довольно часто; они извѣстны подъ названіемъ сопряженныхъ или индуктированныхъ реакцій. Общая схема ихъ слѣдующая:

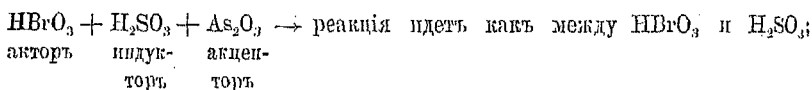
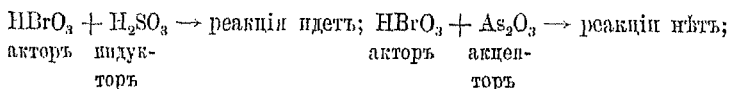


Другой случай индуктированной реакціи слѣдующій:

Мышьяковистая кислота окисляется хромовой кислотой, но не окисляется бромноватой кислотой. Если же соединить эти три кислоты, то бромноватая кислота также отчасти восстанавливается. Схематически имѣемъ:

$H_2CrO_4 + As_2O_3 \rightarrow \text{реакція идетъ}; \quad HBrO_3 + As_2O_3 \rightarrow \text{реакція нѣтъ};$
 $H_2CrO_4 + HBrO_3 + As_2O_3 \rightarrow \text{восстановленіе какъ хромовой, такъ и бромноватой кислоты. Въ первомъ случаѣ реакція между бромноватой и мышьяковистой кислотами индуктируется восстановителемъ (сѣрнистымъ газомъ); во второмъ случаѣ реакція индуктируется окислителемъ (хромовой кислотой).}$

Этимъ тремъ веществамъ въ индуктированныхъ реакціяхъ даются слѣдующія общія названія. Вещество *A* (общей схемы) называется дѣйствующимъ веществомъ или акторомъ, вещество *B*, реагирующее съ *A* въ отдѣльности—индуктирующимъ веществомъ или индукторомъ, и вещество *C*, принимающее участие въ реакціи только при индуктированіи—всприимающимъ веществомъ или акценторомъ. Такимъ образомъ въ первомъ примѣрѣ имѣемъ:



такъ и между $HBrO_3$ и As_2O_3 .

Какъ видно, индукторъ и акценторъ обладаютъ по отношенію къ данной реакціи одинаковыми химическими свойствами, но противоположными свойствами актора. Въ первомъ примѣрѣ индукторъ (сѣрнистая кислота) и акценторъ (мышьяковистая кислота)—оба восстановители, акторъ (бромноватая кислота)—окислитель. Во второмъ примѣрѣ индукторъ (хромовая кислота) и акценторъ (бромноватая кислота)—окислители, акторъ (мышьяковистая кислота)—восстановитель.

Отношеніе вошедшихъ въ реакцію количествъ акцентора и индуктора называется индукціоннымъ факторомъ или факторомъ индукціи, т. е.

$$\frac{\text{Acc.}}{\text{Ind.}} = \text{факторъ индукціи,}$$

гдѣ Асс. обозначаетъ число вошедшихъ въ реакцію эквивалентовъ (граммъ-эквивалентовъ и т. д.) акцентора и Ind.—число вошедшихъ въ реакцію эквивалентовъ индуктора.

Этотъ факторъ не постояненъ для данной индуктируемой реакціи, но мѣняется, напр., въ зависимости отъ концентраціи дѣйствующихъ веществъ. Причина этого понятна. Скорость реакціи, какъ извѣстно, пропорціональна концентраціи дѣйствующихъ веществъ. Если увеличить концентрацію акцентора, то количество этого акцентора, превращеннаго подъ вліяніемъ индуктора, увеличится, и факторъ вмѣстѣ съ тѣмъ также увеличится; наоборотъ, при увеличеніи концентраціи индуктора, факторъ уменьшается.

Къ индуктированнымъ реакціямъ относится также случай активированія кислорода. Сущность этого явленія можно выяснитъ на слѣдующемъ примѣрѣ. Стронціонатріевая соль легко окисляется свободнымъ кислородомъ въ стронціонатріевую соль, мышьяковистонатріевая соль въ растворѣ, содержащемъ избытокъ кислоты углекислой соли KHCO_3 , свободнымъ кислородомъ не окисляется. Но если смѣсь обонхъ растворовъ взбалтывать съ воздухомъ (акторъ), происходитъ окисленіе какъ стронціонатріевой соли (индукторъ), такъ и мышьяковистонатріевой соли (акценторъ), и притомъ обѣ соли поглощаютъ равныя количества кислорода. Это явленіе наблюдается и въ нѣкоторыхъ другихъ случаяхъ активированія кислорода.

Что касается объясненія этихъ явленій, то предполагается, что акторъ или индукторъ, раньше ихъ полного восстановленія или окисленія, образуютъ различныя промежуточныя соединенія, обладающія способностью производить окисленіе акцентора. Въ указанныхъ выше реакціяхъ можно было бы допустить промежуточное образованіе бромистой кислоты HBrO_2 . И дѣйствительно, въ нѣкоторыхъ случаяхъ удалось выделить такія промежуточныя степени окисленія или по крайней мѣрѣ доказать вѣроятность ихъ образованія. Тотъ фактъ, что при активированіи кислорода какъ акценторъ, такъ и индукторъ поглощаютъ равныя количества его, объясняется предположеніемъ, что индукторъ окисляетъ молекулу кислорода въ особую «перекись», которая затѣмъ отдаетъ одинъ атомъ кислорода акцентору. Реакцію, при которой такое явленіе дѣйствительно наблюдается, представляетъ собою окисленіе бензойнаго алдегида въ присутствіи гидросульфокислоты (см. Орт. Хим. 299).

Стронціевыя соединенія мышьяка.

163. Извѣстны три соединенія: As_2S_2 —двустронціевый мышьякъ (реальгаръ), As_2S_3 —трехсторонціевый мышьякъ (аурпигментъ) и As_2S_5 —пятисторонціевый мышьякъ.

Двустронціевый мышьякъ As_2S_2 .

Встрѣчается въ природѣ въ видѣ реальгара (155); образуетъ красивыя рубиновокрасныя кристаллы удѣльнаго вѣса 3.5; употребляется въ качествѣ краски. Искусственно готовится сплавленіемъ сырыхъ мышьякомъ, но получаемый при этомъ продуктъ не вполнѣ однороденъ.

Трехсѣрнистый мышьякъ As_2S_3 .

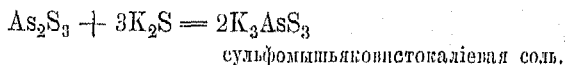
Трехсѣрнистый мышьякъ осаждается сѣрводородомъ изъ кислаго раствора мышьяковистаго ангидрида въ видѣ аморфнаго желтаго осадка; въ этомъ отношеніи мышьякъ обладаетъ свойствами тяжелаго металла. Въ чистомъ, неподкисленномъ растворѣ мышьяковистаго ангидрида сѣрводородъ осадка не образуетъ и только окрашиваетъ жидкость въ желтый цвѣтъ (195). Въ природѣ трехсѣрнистый мышьякъ встрѣчается въ видѣ аурипигмента (155), листоватокристаллическаго строенія съ золотистымъ блескомъ (отсюда и его названіе). При сплавленіи искусственно приготовленнаго As_2S_3 получается масса, очень похожая на естественный аурипигментъ, но съ меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ (2.7 вмѣсто 3.4). Въ технике As_2S_3 получается сплавленіемъ мышьяковистаго ангидрида съ сѣрой, содержитъ однако нѣкоторое количество неизмѣненнаго As_2O_3 , чѣмъ и объясняется его ядовитость. Въ водѣ и кислотахъ As_2S_3 нерастворимъ.

Пятисѣрнистый мышьякъ As_2S_5 .

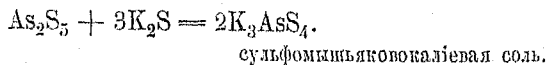
При продолжительномъ пропусканіи сѣрводорода въ нагрѣтый подкисленный растворъ мышьяковой кислоты, мышьякъ падѣло видѣляется въ видѣ аморфнаго желтаго осадка состава As_2S_5 . Это же соединеніе образуется при сплавленіи As_2S_3 съ сѣрой. Безъ доступа воздуха оно возгоняется безъ разложенія. Пятисѣрнистый мышьякъ нерастворимъ въ водѣ и въ кислотахъ.

Сульфосоли мышьяка.

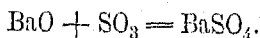
164. Трехсѣрнистый и пятисѣрнистый мышьякъ легко растворяются въ растворахъ сѣрнистыхъ щелочныхъ металловъ съ образованіемъ сульфосолей:



и

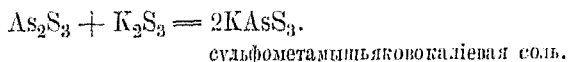


Образованіе сульфосолей можно сравнить съ образованіемъ солей кислородныхъ кислотъ изъ основнаго окисла и кислотнаго ангидрида, напр.:



Поэтому As_2S_3 и As_2S_5 можно разсматривать как сѣроанидриды (сульфоанидриды) соответственныхъ сульфокислотъ.

Соли сульфомышьяковой кислоты образуются также при обработкѣ трехсѣрнистаго мышьяка многосѣрными щелочными металлами:



Въ этомъ случаѣ As_2S_3 предварительно избыткомъ сѣры превращается въ As_2S_5 , аналогично окисленію As_2O_3 въ As_2O_5 .

Сульфомышьяковокалиевая соль образуется также при обработкѣ мышьяковонатріевой соли сѣроводородомъ:

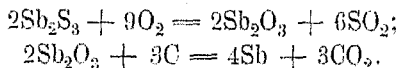


Соли сульфомышьяковой и сульфомышьяковистой кислотъ со щелочными металлами легко растворимы въ водѣ и могутъ быть выдѣлены изъ раствора кристаллизацией; соли другихъ металловъ въ водѣ не растворимы. Въ свободномъ состояніи сульфокислоты не получены. Если къ раствору сульфосоли прибавить какой либо другой кислоты, то выдѣляющаяся сульфокислота тотчасъ разлагается на сѣроводородъ и трехсѣрнистый или пятисѣрнистый мышьякъ.

Сурьма.

165. Сурьма встрѣчается въ природѣ въ видѣ сурьмянаго блеска Sb_2S_3 и различныхъ другихъ болѣе рѣдкихъ минераловъ. Сурьмяный блескъ былъ извѣстенъ еще въ древности. Въ Японіи онъ встрѣчается въ красивыхъ крупныхъ кристаллахъ. Сурьма находила большое примѣненіе во времена алхимиковъ. Еще *Вазилій Валентинъ* указалъ способъ полученія этого металла изъ Sb_2S_3 въ монографіи, озаглавленной „триумфальная колесница антимонія“, и появившейся въ началѣ 17-го вѣка.

Сурьма въ настоящее время получается изъ сурьмянаго блеска по двумъ способамъ. По первому способу сурьмяный блескъ подвергаютъ обжиганію, причемъ сѣра сгораетъ въ сѣрнистый газъ, сурьма же окисляется въ окись сурьмы Sb_2O_3 , которую затѣмъ возстановляютъ углемъ:



По второму способу сурьмяный блескъ сплавляютъ съ желѣзомъ:



Сырая сурьма содержитъ обыкновенно въ видѣ примѣсей мышьякъ, свинецъ, сѣру и т. п. Для очищенія ее сплавляютъ съ небольшимъ количествомъ селитры, окисляющей эти примѣси.

Физическія свойства. Сурьма серебристобѣлаго цвѣта, съ сильнымъ металлическимъ блескомъ, слоисто-кристаллическаго сложенія (ромбоэдри), очень хрупка и легко измельчается въ порошокъ. Удѣльный вѣсъ сурьмы отъ 6.71 до 6.86. Температура плавленія 632°, температура кипѣнія 1450°. *Метингу* и *В. Мейеру* удалось опредѣлить плотность пара при 1437°, т. е. немногимъ ниже температуры кипѣнія; причемъ оказалось, что молекула сурьмы, въ отличіе отъ молекулы фосфора и мышьяка, состоитъ менѣе чѣмъ изъ 4 атомовъ.

И для сурьмы (какъ для фосфора и мышьяка) извѣстно желтое видоизмѣненіе, получаемое при пропусканіи воздуха въ жидкій сурьмянистый водородъ, охлажденный до —90°. Это соединеніе еще менѣе прочно, чѣмъ желтый мышьякъ.

При электролизѣ воднаго раствора галондныхъ соединеній сурьмы, видѣняется своеобразное вещество, такъ называемая взрывчатая сурьма. Исслѣдованія Кюгена показали, что получается твердый растворъ хлористой, бромистой и іодистой сурьмы въ метастойчивомъ видоизмѣненіи сурьмы, такъ называемой α -сурьмѣ.

Химическія свойства. При обыкновенной температурѣ сурьма на воздухѣ не измѣняется, при нагреваніи горитъ синеватобѣлымъ пламенемъ и образуетъ окись сурьмы Sb_2O_3 ; съ галондами непосредственно соединяется съ раскалываніемъ (27). Въ кипящей соляной кислотѣ сурьма, хотя и медленно, растворяется съ выдѣленіемъ водорода, въ чемъ и проявляется ея металлическій характеръ. Кромѣ того она легко растворяется въ царской водкѣ.

Примѣненіе. Сурьма примѣняется въ технику въ сплавахъ съ другими металлами. Наиболѣе важенъ типографскій металлъ, служащій для отливки шрифта для книгопечатанія. Онъ состоитъ изъ свинца (50%), сурьмы (25%) и олова (25%). Составъ его впрочемъ измѣняется въ небольшихъ предѣлахъ.

Сурьмянистый водородъ SbH_3 .

166. Сурьмянистый водородъ образуется при дѣйствіи водорода въ моментъ выдѣленія на растворимыя соединенія сурьмы. Удобнѣе всего онъ получается обработкою на холоду сплава изъ 2 вѣсовыхъ частей магнія и 1 вѣсовой части сурьмы разведенной соляной кислотой. Какъ и при другихъ способахъ, въ этомъ случаѣ получается смѣсь сурьмянистаго водорода съ водородомъ, содержащая не болѣе 10—14% сурьмянистаго водорода. При пропусканіи смѣси черезъ U-образную трубку, погруженную въ жидкій воздухъ, сурьмянистый водородъ сгущается въ твердую, бѣлую массу, которая плавится тотчасъ же послѣ выниманія трубки изъ жидкаго воздуха. Газообразный сурьмянистый водородъ довольно постояненъ, но малѣйшіе слѣды кислорода обуславливаютъ его разложеніе съ выдѣленіемъ металлической сурьмы.

Если пропустить черезъ газообразный сурьмянистый водородъ электрическую искру, происходитъ взрывъ съ разложеніемъ на сурьму и водородъ; объемъ образующагося при этомъ водорода оказывается въ $1\frac{1}{2}$ раза больше первоначальнаго объема сурьмянистаго водорода, что отвѣчаетъ формулѣ SbH_3 . При нагреваніи выше 150° сурьмянистый водородъ быстро разлагается. При нагреваніи смѣси водорода съ сурьмянистымъ водородомъ въ приборѣ *Marignac* (157) получается металлическое зеркало сурьмы; пламя SbH_3 даетъ на холодной фарфоровой пластинкѣ такое же пятно, какъ и AsH_3 . Налетъ металлической сурьмы отличается отъ налета мышьяка болѣе темной окраской, нерастворимостью въ хлорноватистонатріевой соли и меньшей летучестью при нагреваніи въ струѣ водорода. Изъ раствора азотносеребряной соли SbH_3 выдѣляетъ черный осадокъ, состоящій изъ смѣси сурьмянистаго серебра Ag_3Sb и металлическаго серебра.

Соединенія сурьмы съ галогенами.

167. Извѣстны два соединенія сурьмы съ хлоромъ: $SbCl_3$ и $SbCl_5$. Треххлористая сурьма $SbCl_3$ получается при дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты на сѣринистую сурьму или окись сурьмы. Она образуетъ листоватокристаллическую, безцвѣтную, мягкую массу, называвшуюся въ прежнія времена „сурьмянымъ масломъ“ (*butyrum antimonii*). Температура плавленія 73.5° , температура кипѣнія 223.5° ;

плотность пара равна 7.8 (воздух = 1) и отвѣчаетъ формулѣ $SbCl_3$.

Треххлористая сурьма растворима въ водѣ, содержащей соляную кислоту; чистой водой она разлагается съ образованіемъ хлорокси. Составъ хлорокси зависитъ отъ количества и температуры воды при разложеніи. Есть данныя, указывающія на существованіе соединеній $SbOCl$ и $Sb_4O_5Cl_2$ ($= 2SbOCl \cdot Sb_2O_3$); оба соединенія имѣютъ кристаллическое строеніе; при повторномъ кипяченіи съ водой они теряютъ весь хлоръ и переходятъ въ окись сурьмы.

Альгаротовъ порошокъ, прежде примѣнявшійся въ медицинѣ, получается при разложеніи $SbCl_3$ водой; составъ его отвѣчаетъ приблизительно формулѣ второй хлорокси $Sb_4O_5Cl_2$.

Пятихлористая сурьма $SbCl_5$ получается при нагреваніи сурьмы въ струѣ хлора или при обработкѣ сплавленной треххлористой сурьмы хлоромъ и представляетъ собою желтую, дымящую, неприятно пахучую жидкость, кристаллизующуюся при -6° . При нагреваніи она разлагается на $SbCl_3$ и Cl_2 . Соединяется съ водой, образуя соединенія $SbCl_5 \cdot H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 4H_2O$. Горячей водой разлагается на соляную и тиосульфурную кислоты.

Соединенія сурьмы съ кислородомъ.

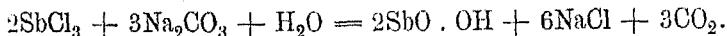
168. Извѣстны три соединенія: окись сурьмы Sb_2O_3 , двуокись (четыреокись) сурьмы Sb_2O_4 и сурьмяный ангидридъ Sb_2O_5 .

Окись сурьмы встрѣчается въ природѣ въ видѣ минерала сенармонита; образуется при горѣніи сурьмы на воздухѣ, или при окисленіи ея разбавленной азотной кислотой. Окись сурьмы диморфна, такъ какъ можетъ быть получена въ кристаллахъ правильной или ромбической системы.

Окись сурьмы представляетъ собою бѣлый кристаллическій порошокъ, почти нерастворимый въ водѣ. При 1560° она улетучивается; плотность пара при этой температурѣ отвѣчаетъ формулѣ Sb_4O_6 . Окись сурьмы нерастворима въ сѣрной и азотной кислотахъ, легко растворяется въ соляной и винной кислотахъ и въ щелочахъ. При нагреваніи на воздухѣ превращается въ двуокись сурьмы Sb_2O_4 .

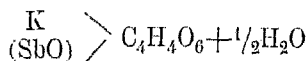
Окиси сурьмы отвѣчаетъ гидратъ $Sb(OH)_3$, осаждающійся при разложеніи рвотнаго камня (см. ниже) разбавленной сѣрной кис-

лотой. Она легко теряет 1 молекулу воды, переходя въ гидратъ $\text{SbO} \cdot \text{OH}$, такъ называемую метасурьмянистую кислоту, получаемую проще всего обработкою раствора треххлористой сурьмы растворомъ угленатріевой соли:



Метасурьмянистая кислота получается въ видѣ бѣлаго осадка, переходящаго въ окись сурьмы при кипяченіи съ водой. Метасурьмянистая кислота растворяется въ щелочахъ съ образованіемъ солей. Такъ, напр., получена кристаллическая натріевая соль метасурьмянистой кислоты $\text{NaSbO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, трудно растворимая въ водѣ. При выпариваніи раствора она разлагается.

Съ другой стороны гидратъ окиси сурьмы обладаетъ основными свойствами, такъ какъ съ кислотами онъ также образуетъ соли. Извѣстны соли гидратовъ $\text{Sb}(\text{OH})_3$ и $\text{SbO}(\text{OH})$. Примѣромъ солей перваго гидрата могутъ служить сѣрносурьмянистая соль $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, соль азотной кислоты $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ и т. д. Для этого окисла, какъ и для другихъ окисловъ трехатомныхъ металловъ, извѣстны двойныя соли сѣрной кислоты состава $\text{KSb}(\text{SO}_4)_2$. Что касается солей гидрата $\text{SbO}(\text{OH})$, то формулы ихъ можно вывести, по аналогіи съ солями одноатомныхъ металловъ, предполагая, что группа SbO , называемая антимониломъ, играетъ роль одноатомнаго металла; гидратъ $\text{SbO}(\text{OH})$ въ такомъ случаѣ является аналогомъ бѣлаго кали KOH . Формула соли сѣрной кислоты и антимонила, слѣдовательно, $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$, аналогична формулѣ K_2SO_4 . Изъ солей антимонила двойная соль калия, антимонила и винной кислоты (рвотный камень) состава:



получается кипяченіемъ раствора кислой виннокалиевой соли (виннаго камня) съ окисью сурьмы. Рвотный камень легко растворимъ въ водѣ ¹⁾.

Сурьмяный ангидридъ и сурьмяная кислота.

Сурьмяная кислота H_3SbO_4 получается нагубиваніемъ сурьмы съ крѣпкой азотной кислотой или разложеніемъ пятихлористой

На основаніи способности образовывать соли какъ съ основаніями, такъ и съ кислотами, соединеніе Sb_2O_3 можетъ быть названо одинаково окисью сурьмы или сурьмянистымъ ангидридомъ. Пер.

сурьмы водою, представляет собою бѣлый порошокъ, нерастворимый въ водѣ и въ азотной кислотѣ; смоченный водою, онъ окрашиваетъ лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ. При нагреваніи калиевой селитры съ измельченной сурьюю происходитъ бурная реакція, сопровождаемая иногда взрывами, и образуется калиевая соль метасурьмяной кислоты KSbO_3 . При кипяченіи съ водою она растворяется, переходя въ кислую соль ортосурьмяной кислоты KH_2SbO_4 при сплавленіи ея съ ѣдкимъ кали получается пиросурьмянокалиевая соль $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, растворяющаяся въ водѣ съ разложеніемъ на 2KOH и $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, и употребляемая въ качествѣ реактива на натрій, такъ какъ соответственная натріевая соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ въ холодной водѣ почти нерастворима. Сурьмяный ангидридъ образуетъ, слѣдовательно, подобно фосфорному ангидриду, три кислоты; составъ ихъ отвѣчаетъ составу кислотъ фосфора.

Сурьмяный ангидридъ (молекулярный вѣсъ неизвѣстенъ) получается нагреваніемъ сурьмяной кислоты до 300° . Онъ представляет собою желтый аморфный порошокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. При сильномъ нагреваніи выделяетъ часть кислорода и переходитъ въ двуокись сурьмы Sb_2O_4 (см. выше), бѣлый порошокъ, желтѣющій при нагреваніи и теряющій это окрашивание при охлажденіи; ее можно разсматривать какъ соль антимиона и метасурьмяной кислоты, $(\text{SbO})\text{SbO}_3$.

Сѣрнистыя соединенія сурьмы.

169. Трехсѣрнистая сурьма Sb_2S_3 встрѣчается въ природѣ (165). Искусственно она получается пропусканіемъ сѣроводорода въ растворъ треххлористой сурьмы въ соляной кислотѣ, причемъ она выделяется въ видѣ аморфнаго краснаго осадка; при сплавленіи и послѣдующемъ охлажденіи этого осадка получаются кристаллы, сходные съ природнымъ сурьмянымъ блескомъ.

Въ природѣ встрѣчается кислородное соединеніе состава $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$, называемое красной сурьмяной рудою; соединеніе аналогичнаго состава получается при нагреваніи раствора треххлористой сурьмы съ сѣрноватисто-натріевой солью, и носитъ названіе сурьмяной кивовары.

Пятисѣрнистая сурьма, (золотосѣрнистая сурьма) Sb_2S_5 , осаждается при пропусканіи сѣроводорода въ подкисленный растворъ сурьмяной кислоты; удобнѣе получается разложеніемъ сульфосурьмянонатріевой соли разведенной сѣрной кислотой. Оранжевожелтый аморфный порошокъ, разлагающійся при сильномъ нагре-

ваніи на Sb_2S_3 и S_2 . Пятисѣрнистая сурьма нерастворима въ разбавленныхъ кислотахъ; въ круѣпкой соляной кислотѣ растворяется при кипяченіи съ образованіемъ треххлористой сурьмы, сѣроводорода и сѣрн. Легко растворяется въ водныхъ растворахъ щелочей или сѣрнистыхъ щелочныхъ металловъ, съ образованіемъ сульфосолей M_3SbS_4 . Наиболее известна сульфосурьмянонатріевая соль $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ (соль *Шмитте*), получаемая также кипяченіемъ трехсѣрнистой сурьмы съ сѣрой и ѣдкимъ натромъ; кристаллизуется въ видѣ большихъ безцвѣтныхъ тетраэдровъ, легко растворяется въ водѣ (1 вѣс. часть при 15° въ 2.9 вѣсовыхъ частяхъ воды) и обладаетъ щелочной реакціей. Кислотами разлагается съ образованіемъ Sb_2S_3 . Это разложеніе можетъ быть вызвано и углекислотой воздуха; поэтому кристаллы покрываются на воздухъ черезъ нѣкоторое время желтоватокраснымъ слоемъ пятисѣрнистой сурьмы.

Висмутъ.

170. По физическимъ свойствамъ висмутъ можетъ быть несомнѣнно отнесенъ къ металламъ, къ которымъ подходит отчасти и по химическимъ свойствамъ, такъ какъ окись его обладаетъ основными свойствами.

Висмутъ встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи въ видѣ сѣрнистаго соединенія, висмутоваго блеска Bi_2S_3 , и въ видѣ теллуристаго висмута (тетрадимита); при прокаливаніи висмутоваго блеска образуется окись висмута Bi_2O_3 (въ природѣ встрѣчается въ видѣ висмутовой охры). Для полученія висмута висмутовый блескъ обжигается и образующаяся окись висмута возстановляется углемъ. Самородный висмутъ по большей части очень чистъ; въ случаѣ надобности расплавленный металлъ для очищенія выливается на нагрѣтую, поставленную наклонно желѣзную плиту, причемъ примѣси при стеканіи металла по плитѣ окисляются кислородомъ воздуха. Этотъ элементъ встрѣчается въ природѣ въ ограниченномъ количествѣ.

Физическія свойства. По наружному виду висмутъ весьма сходенъ съ сурьмою; онъ также кристаллическаго сложения, съ металлическимъ блескомъ, очень хрупокъ, и отличается отъ сурьмы серебристобѣлымъ цвѣтомъ съ краснымъ оттѣнкомъ. Удѣльный вѣсъ его 9.823; плавится при 286.3° и кипитъ выше 1090° . Перегоняется въ струѣ водорода.

Химическія свойства. При обыкновенной температурѣ висмутъ на воздухѣ не измѣняется. При нагреваніи переходитъ въ Bi_2O_3 ; непосредственно соединяется съ галогдами; соляная и сѣрная кислоты при обыкновенной температурѣ на него не дѣйствуютъ; въ азотной кислотѣ легко растворяется съ образованіемъ соли азотной кислоты. При нагреваніи съ сѣрной кислотой выдѣляется SO_2 и образуется соль сѣрной кислоты. Соединеній висмута съ водородомъ неизвѣстно.

Висмутъ входитъ въ составъ многихъ легкоплавкихъ сплавовъ, употребляемыхъ для клише, стереотиповъ и т. д. Наиболѣе легкоплавки: сплавъ *Ньютона* (8 ч. висмута, 5 ч. свинца, 3 ч. олова), температура плавленія 94.5° ; сплавъ *Розе* (2 ч. висмута, 1 ч. свинца, 1 ч. олова), температура плавленія 93.75° ; сплавъ *Вуда* (4 ч. висмута, 2 ч. свинца, 1 ч. олова, 1 ч. кадмія), температура плавленія 60.5° .

Галогидныя соединенія висмута.

171. Извѣстны только соединенія типа BiX_3 .

Хлористый висмутъ получается непосредственнымъ синтезомъ изъ элементовъ, или проще раствореніемъ висмута въ царской водкѣ. Онъ бѣлаго цвѣта, кристаллическъ; температура плавленія $225\text{—}230^\circ$, температура кипѣнія 435° . Плотность пара 11.35 (воздухъ = 1), отвѣчаетъ формулѣ BiCl_3 . Съ небольшимъ количествомъ воды образуетъ сиропообразную жидкость; избыткомъ воды разлагается, съ образованіемъ хлорокиси висмута BiOCl и хлористаго водорода. Хлорокись висмута представляетъ собою бѣлый порошокъ, не растворимый въ водѣ, растворимый въ кислотахъ.

Кислородныя соединенія висмута.

172. Извѣстны 4 кислородныя соединенія BiO , Bi_2O_3 , BiO_2 и Bi_2O_5 .

Закись висмута BiO . При смѣшеніи щелочного раствора хлористаго олова съ растворомъ хлористаго висмута BiCl_3 , выдѣляется бурочерный осадокъ BiO . При нагреваніи на воздухѣ тлѣетъ какъ трутъ. Возможно, что этотъ осадокъ не представляетъ собою однороднаго вещества, и состоитъ изъ смѣси окиси висмута съ мелкодробленными металлическимъ висмутомъ.

Окись висмута Bi_2O_3 наиболѣе извѣстный окисель этого элемента; обладаетъ исключительно основными свойствами; можетъ

быть полученъ нагреваніемъ соли азотной или угольной кислоты, а также нагреваніемъ гидрата окиси висмута ($\text{Bi}(\text{OH})_3$), получаемаго посредствомъ осажденія раствора какой либо соли висмута основаніемъ. При дѣйствіи ѣдкаго кали на кипящій растворъ солей висмута, окись висмута выдѣляется въ видѣ микроскопическихъ блестящихъ иголъ. Подобно соответственнымъ окисламъ мышьяка и сурьмы окись висмута диморфна.

Двуокись висмута BiO_2 мало изслѣдована. Она представляетъ собою желтовато-красный порошокъ. Висмутовый ангидридъ Bi_2O_3 получается при нагреваніи висмутовой кислоты (173) до 130° , въ видѣ бурого порошка, выдѣляющаго при дальнѣйшемъ нагреваніи часть кислорода; то же самое происходитъ при нагреваніи съ сѣрной кислотой. При дѣйствіи соляной кислоты образуется не BiCl_3 , но треххлористый висмутъ и свободный хлоръ.

Гидраты окисловъ и соли висмута.

173. Гидратъ окиси висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$ получается при осажденіи соли окиси висмута ѣдкимъ кали и представляетъ собою бѣлый аморфный порошокъ, нерастворимый въ ѣдкомъ кали и аммиакѣ. При нагреваніи до 100° переходитъ въ соединеніе BiO.OH , съ потерей одной молекулы воды. Оба эти гидрата имѣютъ исключительно основной характеръ; производныя $\text{Bi}(\text{OH})_3$ представляютъ среднія соли, производныя BiO.OH —основныя соли.

Средняя азотновисмутовая соль $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ образуется при раствореніи висмута въ азотной кислотѣ; кристаллизуется съ 5 мол. кристаллизационной воды въ видѣ большихъ прозрачныхъ трехклинномѣрныхъ призмъ; на воздухѣ расплывается. При дѣйствіи воды образуетъ основныя соли, изъ которыхъ извѣстны нѣсколько. При дѣйствіи 20 частей горячей воды получается соль не вполне постояннаго состава, но близко отвѣчающая формулѣ: $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_6 \cdot (\text{N}_2\text{O}_5)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{BiO.NO}_3 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Bi}(\text{OH})_3$. Она извѣстна подъ названіемъ *magisterium bismuthi* или *bismuthum subnitricum* (основная азотновисмутовая соль) и находитъ примѣненіе въ медицинѣ и косметикѣ.

Сѣрновисмутовая соль $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ получается въ видѣ аморфной, бѣлой массы при нагреваніи металла съ концентрированной сѣрной кислотой. Съ водой образуетъ основную соль состава $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$.

Калиевая соль висмутовой кислоты KBiO_4 получается при электролизѣ почти кипящаго раствора смѣси ѣдкаго кали и хлористаго кали, къ

которому механически примѣшана (суспензирована) окись висмута Bi_2O_3 ; на стѣнкахъ платиновой чашки (анода) получается темнокрасный осадокъ состава KBiO_3 . При непродолжительномъ кипяченіи съ крѣпкой азотной кислотой изъ этой соли выделяется висмутовая кислота HBiO_3 , ярвокраснаго цвѣта. При нагреваніи до 100° — 120° кислота сначала терлетъ воду, съ переходомъ цвѣта изъ краснаго въ коричневый, и затѣмъ чернѣетъ, постепенно выделяя кислородъ. При дальнѣйшемъ медленномъ нагреваніи вся масса нѣсколько выше 300° сразу принимаетъ интенсивный кирпичнокрасный цвѣтъ, съ образованіемъ аллотропическаго видоизмѣненія обыкновенной окиси висмута Bi_2O_3 . Соединеніе Bi_2O_3 (т. е. 2BiO_2) можно разсматривать какъ основную соль окиси висмута и висмутовой кислоты, $\text{BiO}(\text{BiO}_3)$.

Сѣрнистыя соединенія висмута.

174. Трехсѣрнистый висмутъ встрѣчается въ природѣ (170); искусственно получается при нагреваніи висмута съ сѣрой, или же при пропусканіи H_2S въ водный растворъ соли окиси висмута; въ этомъ случаѣ выделяется аморфный черный осадокъ, легко растворимый при нагреваніи въ разведенной азотной кислотѣ. Сѣрнистый висмутъ нерастворимъ въ щелочахъ и въ сѣрнистыхъ соединеніяхъ щелочныхъ металловъ и не образуетъ поэтому сульфосолей. При нагреваніи до 200° съ сульфидратомъ калия онъ превращается въ кристаллы той же формы, которая наблюдается у природнаго сѣрнистаго висмута.

Извѣстно также соединеніе Bi_2S_3 , сѣрые игольчатые кристаллы, образующіеся при сплавленіи висмута съ сѣрой въ атомныхъ отношеніяхъ и послѣдующемъ быстрымъ охлажденіи сплава.

Обзоръ группы азота.

175. Подобно галлоидамъ и элементамъ группы кислорода, элементы азотъ, фосфоръ, мышьякъ, сурьма и висмутъ также образуютъ естественную группу. Сходство между этими элементами проявляется уже въ формулахъ ихъ соединеній. Водородистыя соединенія—типа RH_3 (не имѣется только у висмута), галлоидныя соединенія—типа RX_3 и RX_5 (RX_5 не имѣется у висмута), кислородныя соединенія—типа R_2O_3 и R_2O_5 . Другими словами, элементы этой группы или трехэквивалентны или пятиэквивалентны. И здѣсь, какъ и въ предыдущихъ группахъ, съ увеличеніемъ атомнаго вѣса наблюдается постепенное измѣненіе физическихъ свойствъ, какъ видно изъ прилагаемой таблицы.

	N.	P.	As.	Sb.	Bi.
Атомный вѣсъ	14.04	31.0	75	120	208.5
Удельный вѣсъ	0.885 (жидкій)	1.8—2.1	4.7—5.7 около +500°	6.7	9.8
Температ. плавленія . . .	—	+44.4°	—	+632°	+268°
Температ. кипѣнія . . .	—194.4°	+278°	—	при малѣйш. жарѣ.	
Цвѣтъ	бѣлый.	желт. или красный.	сѣрый:	бѣлый.	красно- то-бѣлый.

Для фосфора, мышьяка и сурьмы извѣстны метаустойчивыя желтыя видоизмѣненія, которыя очень сходны по свойствамъ и съ увеличеніемъ атомнаго вѣса становятся менѣе прочными.

Правильныя измѣненія наблюдаются и для химическихъ свойствъ, причѣмъ по мѣрѣ повышенія атомнаго вѣса металлоидный характеръ элемента постепенно переходитъ въ металлическій. Для азота извѣстны только индифферентные окислы и кислотные ангидриды; то же самое и для фосфора. Мышьякъ проявляетъ уже въ соединеніи As_2O_3 весьма слабо выраженный основной характеръ, такъ какъ съ соляной кислотой онъ образуетъ $AsCl_3$, обратно разлагаемый водою и. хлористый водородъ и As_2O_3 . Въ окиси сурьмы Sb_2O_3 этотъ основной характеръ выраженъ менѣе, такъ какъ извѣстны простыя и двойныя соли ея съ кислотами; соответственное галогенное соединеніе $SbCl_3$ при дѣйствіи воды не сразу нацѣло разлагается гидролитически, но образуются хлорокиси, превращающіяся нацѣло въ Sb_2O_3 только при большомъ избыткѣ воды. Высшіе окислы мышьяка и сурьмы обладаютъ исключительно кислотнымъ характеромъ; у висмута кислотный характеръ почти вовсе исчезаетъ: окисъ висмута Bi_2O_3 имѣетъ исключительно основныя свойства, а Bi_2O_5 имѣетъ свойства перекиси, т. е. легко отдаетъ кислородъ (съ соляной кислотой выдѣляетъ хлоръ) и переходитъ въ Bi_2O_3 . Хлористый висмутъ $BiCl_3$ съ водою образуетъ хлорокисъ $BiOCl$, которая избыткомъ воды не разлагается.

Такое же постепенное измѣненіе свойствъ наблюдается и для водородистыхъ соединений,—прежде всего въ отношеніи прочности этихъ соединений. NH_3 разлагается только при очень сильномъ нагрѣваніи, соединенія PH_3 , AsH_3 разлагаются при болѣе низкихъ температурахъ, SbH_3 разлагается уже при обыкновенной температурѣ въ присутствіи кислорода, а водородистое соединеніе висмута настолько непрочно, что до сихъ поръ еще не удалось опредѣлить условія его образованія и существованія. Такое же постепенное

измѣненіе свойствъ наблюдается и въ способности этихъ элементовъ образоватъ въ водныхъ растворахъ іоны MH_4 : она слабѣе всего выражена у амміака, слабѣе у фосфористаго водорода и совершенно отсутствуетъ у водородистыхъ соединений мышьяка и сурьмы.

Для сѣрнистыхъ соединеній наблюдается постепенное измѣненіе цвѣта: P_2S_5 свѣтложелтаго цвѣта, As_2S_5 интенсивно желтаго, Sb_2S_3 краснаго цвѣта, Bi_2S_3 чернаго. Первые три соединенія обладаютъ свойствами сульфогидридовъ (164), сѣрнистый висмутъ этимъ свойствомъ не обладаетъ, въ чемъ опять сказывается его основной характеръ.

Углеродъ.

176. Углеродъ встрѣчается въ природѣ, какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ связанномъ. Въ соединеніяхъ онъ встрѣчается въ большихъ количествахъ въ видѣ солей углекислоты, особенно въ видѣ углекальціевой соли или известняковъ, образующихъ нерѣдко цѣлыя горныя хребты. Углеродъ является далѣе однимъ изъ элементовъ, входящихъ въ составъ тѣла животныхъ и растений. Огромное число соединеній углерода получено искусственно, такъ что для углерода извѣстно гораздо больше соединеній, чѣмъ для какихъ либо другихъ элементовъ. Кромѣ того углеродистыя соединенія представляютъ различныя особенности, и поэтому принято изучать ихъ отдѣльно въ такъ называемой „органической“ химіи (т. е. химіи углеродистыхъ соединеній). Для общаго обзора свойствъ элементовъ приходится, однако, нѣкоторыя простѣйшія соединенія углерода рассмотреть въ неорганической или минеральной химіи.

Аллотропическія видоизмѣненія углерода.

Извѣстны три видоизмѣненія свободного углерода: алмазь, графитъ и аморфный уголь ¹⁾.

¹⁾ Углеродъ—названіе атома этого элемента, въ отдѣльности не существующаго; различныя молекулы его образуютъ алмазь, графитъ и аморфный уголь. Такое различіе въ названіяхъ атома и простыхъ веществъ, образуемыхъ имъ въ видѣ молекулъ различной сложности, имѣется только для этого элемента. При другихъ элементахъ названія для атома и элемента (простыхъ веществъ или молекулъ, состоящихъ изъ однородныхъ атомовъ) одни и тѣ же. Напр., слово „кислородъ“ обозначаетъ какъ отдѣльный атомъ кислорода, такъ и обыкновенный, газообразный кислородъ, состоящій изъ молекулъ O_2 . Тоже самое и для другихъ элементовъ.

а) Алмазь. *Лавуазье* показалъ, что алмазь состоитъ изъ чистаго углерода.

Еще въ 17 столѣтїи *Алесансъ де Бутъ* и *Ньютономъ* высказывали предположеніе, что алмазь долженъ горѣть, на основанїи его большой лучепреломляемости; но только въ 1694 г., по предложенію Козьмы III, великаго герцога тосканскаго, *Аверани* и *Турджіони*, членами академіи дель Чimento во Флоренціи, были произведены опыты, показавшіе, что алмазь сгораетъ въ фокусѣ вогнутаго зеркала. Затѣмъ *Франсуа Этьенъ де Лорренъ* констатировалъ, что алмазь сгораетъ также въ пламени кузнечнаго горна. Однако, эти опыты въ то время внушали мало довѣрія, такъ какъ, по общему мнѣнію, алмазь считался очень чистымъ видомъ кварца. Въ теченіе 1766—1772 годовъ французскими учеными (въ томъ числѣ *д'Арсъ*, *Руэль*, *Кидэ*, *Макіеръ* и *Лавуазье*) были сообща произведены съ удивительной точностью изслѣдованія горѣнія алмазовъ, въ началѣ безилатно доставлявшихся имъ парижскими ювелирами. Изслѣдованія эти показали, что алмазь при нагреванїи безъ доступа воздуха не измѣняется, при доступѣ же воздуха сгораетъ. Впослѣдствїи *Лавуазье* доказалъ, что при горѣнїи алмаза образуется углекислота; въ 1814 г. *Дэви* доказалъ, что при горѣнїи алмаза образуется исключительно CO_2 и что алмазь представляетъ собою поэтому чистый углеродъ. Въ 1890 г. *Краузе* нашелъ, что при соединенїи углекислаго газа, полученнаго при сжиганїи алмаза, съ натромъ, получается сода, тождественная съ обыкновенной содой. Наконецъ удалось и полученіе алмаза изъ аморфнаго угля (см. ниже).

Алмазь кристаллизуется въ правильной системѣ. Онъ, большей частью, безцвѣтенъ, хотя извѣстны также желтые и черные алмазы, послѣдніе подъ названїемъ карбонадо. Удѣльный вѣсъ алмаза 3.5—3.55; онъ не проводитъ тепла и электричества. Показатель преломленія алмаза очень большой; $n = 2.42$. Твердостью алмазь превосходитъ всѣ остальные минералы, такъ какъ онъ ихъ чертитъ. При нагреванїи безъ доступа воздуха, до очень высокихъ температуръ, алмазь превращается въ графитъ. На него не дѣйствуютъ самые сильные окислители, напр., смѣсь азотной кислоты и бертолетовой соли. Въ обычныхъ растворителяхъ онъ не растворимъ. Шлифованные алмазы называются брилліантами.

Въ 1893 г. *Моассану* удалось получить искусственные алмазы, хотя и крайне незначительныхъ размѣровъ; самые большіе имѣли въ диаметрѣ всего около 0.5 мм.

Полученіе алмазовъ сводится къ растворенію углерода при высокой температурѣ въ расплавленномъ желѣзѣ и быстромъ его охлажденїи. Для этого желѣзо въ электрической печи при высокой температурѣ приводится въ соприкосновеніе съ чистымъ углемъ (полученнымъ изъ сахара), и послѣ образованія насыщеннаго рас-

твора (при температурѣ около 3000°) расплавленная масса сразу охлаждается, вылившемъ въ полный кусокъ мѣди, охлаждаемый снаружки водою.

Послѣ остыванія масса обрабатывается кислотою, въ которой желѣзо растворяется, и остается несвязанный съ желѣзомъ угле-

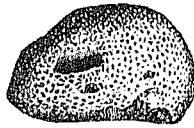
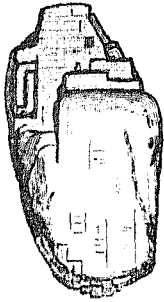


Рис. 49. Искусственные алмазы.

родъ. Часть его состоитъ изъ небольшихъ алмазовъ, которые по твердости, кристаллической формѣ и т. п. вполне тождественны съ природными алмазами. На рис. 49 они показаны въ увеличенномъ видѣ. У искусственныхъ алмазовъ наблюдаются такія же закругленныя грани и углы, и такая же полосатость, какъ у природныхъ.

Разебома объясняетъ слѣдующимъ образомъ получение искусственныхъ алмазовъ по этому способу. Переходъ алмаза въ графитъ сопровождается по всей вѣроятности поглощеніемъ тепла. Поэтому алмазъ является болѣе прочной формой углерода при низкой температурѣ, графитъ—при высокой температурѣ, т. е. соотношение здѣсь такое же, какъ при ромбической и одноклиномѣрной формахъ сѣры. Но въ то время, какъ скорость превращенія одноклиномѣрной формы сѣры въ ромбическую при низкой температурѣ настолько велика, что одноклиномѣрная сѣра можетъ оставаться безъ измѣненія ниже точки перехода только самое короткое время, скорость превращенія графита въ алмазъ при температурахъ ниже 1000° фактически равна нулю: поэтому углеродъ, выдѣлившійся изъ расплавленнаго желѣза въ видѣ графита, уже болѣе не способенъ переходить въ алмазъ. При быстромъ охлажденіи расплавленнаго желѣза углеродъ быстро переходитъ черезъ область температуры образованія графита и попадаетъ въ такую область температуры, въ которой болѣе прочной формой является алмазъ.

Электрическая печь *Моассани*, которой онъ пользовался при этихъ и многихъ другихъ опытахъ, очень простой конструкціи; она состоитъ изъ двухъ плотно пригнанныхъ одинъ къ другому кусковъ негашеной извести. Въ нижнемъ кускѣ выдалбливаются два желоба, въ которые помѣщаются угольные электроды. Верхній кусокъ извести съ нижней стороны снабженъ небольшою выемкою для отраженія тепловыхъ лучей на графитовый тигель

сь изслѣдуемымъ веществомъ. На рис. 50 показанъ разрѣзъ электрической печи, рис. 51 показываеъ ее въ дѣйстви.

Температура въ электрической печи слѣдующая:

при токъ въ 30 амперъ и 55 вольтъ и нар. ман. въ 4 л. силы	=	2250°.
» 100 » » 45 » » » » 8 » »	=	2500°.
» 450 » » 70 » » » » 50 » »	=	3000°.

Высшей температурой (3000°) можно пользоваться только въ теченіе короткаго времени, такъ какъ въ этихъ условіяхъ даже негашеная известь плавится и дѣлается жидкою какъ вода. При 2500° известь въ нѣсколько минутъ принимаетъ кристаллическое состояніе.

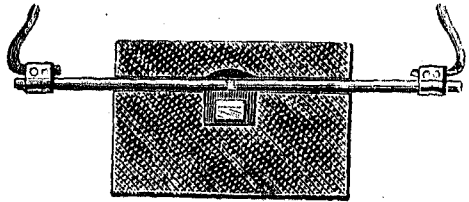


Рис. 50. Разрѣзъ электрической печи *Моассана*.

б) Графитъ также является кристаллическимъ видоизмѣненіемъ углерода. Въ противоположность алмазу онъ мягокъ, не прозраченъ

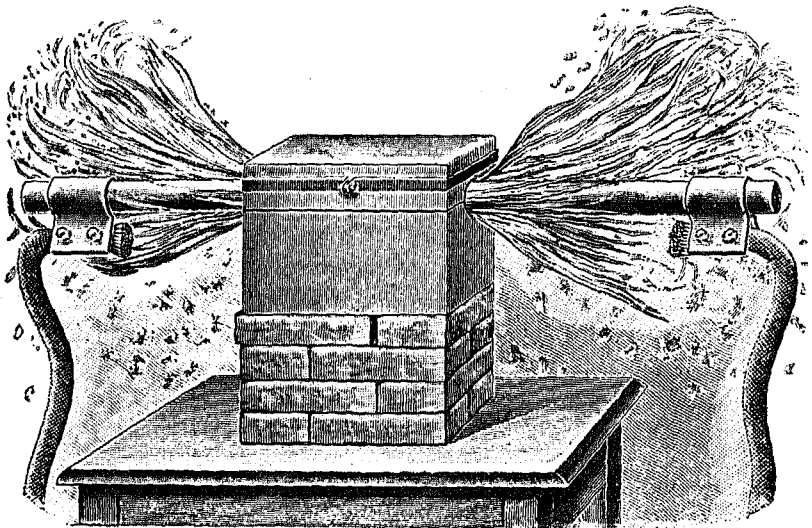


Рис. 51. Электрическая печь *Моассана* въ дѣйстви.

и хорошо проводить тепло и электричество. Удѣльный вѣсъ его 2.09—2.23. Было уже упомянуто, что графитъ можетъ быть полученъ искусственно, при медленномъ кристаллизованиіи углерода изъ расплавленнаго желѣза и при сильномъ нагрѣваніи алмаза безъ доступа воздуха. Въ видѣ залежей графитъ встрѣчается, напр., въ

Россіи въ Алтайскихъ горахъ. Извѣстно нѣсколько видовъ графита. При обработкѣ смѣсью тщательно высушенной бертолетовой соли и самой крубой азотной кислоты графитъ переходитъ въ желтое кристаллическое вещество, содержащее, кромѣ углерода, водородъ и кислородъ, и извѣстное подъ названіемъ графитовой кислоты. При нагреваніи она разлагается со взрывомъ, выдѣляя большой объемъ крайне мелкаго аморфнаго угля. Графитъ идетъ на карандаши, изъ него приготовляются графитовые тигли и т. д.

е) Аморфный уголь. Наиболѣе чистый аморфный уголь получается при обугливаніи сахара; образовавшійся уголь кипятятъ для удаленія минеральныхъ веществъ съ кислотами и затѣмъ прокаливаютъ продолжительное время въ струѣ хлора для удаленія водорода. Сажа при подобной же обработкѣ также даетъ, послѣ разрушенія водородистыхъ соединений, чистый аморфный уголь. Аморфный уголь не прозраченъ, чернаго цвѣта, не плавокъ. Только при самыхъ высокихъ температурахъ, полученныхъ *Моассаномъ* въ его печи, при токѣ въ 2000 амперъ и 80 вольтъ (отъ паровой машины въ 300 лошадиныхъ силъ), удается возогнать уголь; возгонъ угля состоитъ изъ графита. Удѣльный вѣсъ аморфнаго угля 1.5 — 2.3.

Извѣстны различныя виды технического аморфнаго угля, представляющіе собою по всей вѣроятности различныя аллотропическія видоизмѣненія или ихъ смѣси. Газовый уголь и коксъ составляютъ остатокъ при сухой перегонкѣ каменнаго угля; они проводятъ теплоту и электричество. Древесный уголь отличается пористостью и обладаетъ способностью сгущать въ своихъ порахъ значительныя количества газовъ, напр., до 90 объемовъ амміака. Эти газы при нагреваніи или уменьшеніи давленія обратно изъ него выдѣляются. Костяной уголь получается при обжиганіи костей безъ доступа воздуха; образовавшаяся черная масса обрабатывается соляной кислотой для удаленія солей фосфорной и угольной кислотъ. Онъ обладаетъ способностью поглощать изъ растворовъ красящія вещества и нѣкоторыя соли, напр., соли свинца. Уголь, получаемый при сухой перегонкѣ сахара, обладаетъ характернымъ блескомъ. Всѣ эти виды угля состоятъ не изъ чистаго углерода, но содержатъ въ большемъ или меньшемъ количествѣ примѣси постороннихъ веществъ. Въ общемъ аморфный уголь тѣмъ лучше проводитъ теплоту и электричество, чѣмъ дольше продолжается прокаливаніе и чѣмъ выше при этомъ температура.

177. Все эти виды угля находятъ применение въ технигѣ. Сажа идетъ для приготовления туши, типографскихъ чернилъ и т. п. Газовый уголь (коксъ) благодаря своей электропроводности, находитъ применение въ электротехнигѣ. Древесный уголь служитъ для приготовления черного пороха; костяной уголь применяется въ фильтрахъ для выдѣленія изъ питьевой воды красящихъ веществъ, пахучихъ газовъ и вредныхъ солей (солей свинца); кроме того онъ применяется въ большихъ количествахъ на сахарныхъ заводахъ для обезивчиванія сахарныхъ растворовъ.

Больше всего уголь применяется въ качествѣ топлива, въ видѣ древеснаго угля, кокса, каменнаго угля, бурнаго угля и торфа.

Древесный уголь готовится обжиганіемъ дерева въ кострахъ или особыхъ печахъ. Дрова складываются въ большія кучи, покрываются сверху дерномъ и зажигаются черезъ отдушины въ покрывкѣ. Часть дерева сгораетъ, и на счетъ этой теплоты происходитъ обугливаніе остальной части костра. Обугливаніе дерева въ кострахъ не экономично, такъ какъ вместе съ деревомъ сгораютъ и цѣнные продукты сухой перегонки. Поэтому обжиганіе въ кострахъ постепенно замѣняется обугливаніемъ въ костровыхъ печахъ или въ жѣзвнхъ ретортахъ съ утилизаціей газообразныхъ и жидкихъ продуктовъ сухой перегонки.

Коксъ получается обжиганіемъ каменнаго угля въ особыхъ печахъ (коксовальныхъ) или является остаткомъ отъ перегонки каменнаго угля на газовыхъ заводахъ.

Торфъ, бурый и разные виды каменнаго угля составляютъ продукты медленнаго разложенія растительныхъ остатковъ безъ доступа воздуха; бурый уголь и торфъ болѣе позднго происхожденія, каменные уголи, и особенно антрацитъ—болѣе древняго происхожденія. При разложеніи растительныхъ остатковъ безъ доступа воздуха выдѣляются углеводородный газъ и метанъ. СН₄ (болотный газъ), а остающаяся масса становится все болѣе богатой углеродомъ и все болѣе бѣдной водородомъ и кислородомъ, срлнительно съ главной составной частью растительныхъ организмовъ, клетчаткой. Это видно изъ слѣдующей таблицы:

	Процентный составъ.		
	Углерода	Водорода	Кислорода
Клетчатка	50.0	6.0	44.0
Торфъ	60.0	5.9	34.1
Бурый уголь	67.0	5.8	27.2
Каменный (жэньельскій уголь)	85.8	5.8	8.3
Антрацитъ	94.0	3.4	2.6

Разные виды минеральнаго топлива образовались изъ различныхъ растений. Торфъ, судя по строенію, образовался главнымъ образомъ изъ болотныхъ растений, разныхъ видовъ мха и т. д., каменный уголь—изъ растений древняхъ эпохъ, гингалевыхъ хвощей, лепидодендроновъ и сигиллярій.

Молекулярный и атомный вѣсъ углерода и его химическія свойства.

178. Молекула углерода состоитъ изъ большого числа атомовъ, но опредѣлить это число атомовъ до сихъ поръ не удалось. Принимаютъ, что молекула графита состоитъ изъ большаго числа атомовъ, чѣмъ молекула аморфнаго углерода, въ молекулѣ алмаза атомовъ больше, чѣмъ въ молекулѣ графита, такъ какъ графитъ и алмазъ труднѣе поддаются дѣйствию химическихъ реагентовъ, и удѣльный вѣсъ ихъ больше.

Объ опредѣленіи плотности пара углерода, конечно, не можетъ быть и рѣчи; точно также невозможно и опредѣленіе пониженія температуры застыванія раствора углерода въ расплавленномъ желѣзѣ, хотя и извѣстно, что даже ничтожное процентное содержаніе углерода въ желѣзѣ обуславливаетъ значительное пониженіе температуры плавленія (см. 304).

Тѣмъ не менѣе можно доказать, что число атомовъ въ молекулѣ углерода очень велико, и опредѣлить минимальный предѣлъ для этого числа. При окисленіи аморфнаго угля марганцовокалиевой солью образуется меллитовая кислота, содержащая въ молекулѣ 12 атомовъ углерода. Поэтому необходимо допустить, что молекула углерода содержитъ не менѣе 12 атомовъ, такъ какъ при окисленіи органическихъ веществъ всегда образуются вещества съ меньшимъ, и въ крайнемъ случаѣ съ одинаковымъ числомъ атомовъ въ молекулѣ. Слѣдующее обстоятельство, однако, заставляетъ думать, что въ молекулѣ углерода содержится болѣе 12 атомовъ. При пропусканіи болотнаго газа CH_4 черезъ раскаленную трубку образуется въ числѣ другихъ продуктовъ этиленъ C_2H_4 . При пропусканіи черезъ раскаленную трубку этилена образуется ацетиленъ C_2H_2 , а изъ ацетилена бензолъ C_6H_6 . Изъ бензола въ тѣхъ же условіяхъ образуется нафталинъ C_{10}H_8 , пиренъ $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ и т. д. При дальнѣйшемъ нагреваніи (безъ доступа воздуха) нафталина или пирена, получается углеродъ. Какъ видно, при повышеніи температуры число атомовъ углерода въ молекулѣ все время увеличивается и конечнымъ продуктомъ является уголь, который, очевидно, долженъ содержать въ молекулѣ значительно большее число атомовъ углерода, чѣмъ нафталинъ и пиренъ.

Углеродъ непосредственно соединяется со многими элементами. При обыкновенной температурѣ онъ соединяется только со фто-

ромъ. *Моассанъ* вносила сажу въ газообразный фторъ; она въ немъ раскалялась и при избыткѣ фтора получался четырехфтористый углеродъ CF_4 .

Водородъ непосредственно соединяется съ углеродомъ съ образованіемъ ацетилена C_2H_2 и небольшого количества болотнаго газа въ пламени вольтовой дуги въ атмосферѣ водорода; въ атмосферѣ хлора при тѣхъ же условіяхъ уголь соединяется непосредственно съ хлоромъ съ образованіемъ C_2Cl_4 (гексахлорэтанъ) и C_6Cl_6 (гексахлорбензолъ).

Съ кислородомъ уголь соединяется при нагрѣваніи съ образованіемъ окиси углерода CO и углекислаго газа (угольнаго ангидрида, двуокиси углерода), CO_2 , въ зависимости отъ избытка угля или кислорода. При пропусканіи паровъ съ въры черезъ раскаленный уголь образуется сѣроуглеродъ CS_2 .

Элементы группы азота, N, P, As, Sb, Bi непосредственно съ углеродомъ не соединяются. Кремній соединяется съ углеродомъ при температурѣ электрической печи съ образованіемъ CSi , карборунда, обладающаго такой твердостью, что въ видѣ порошка онъ можетъ служить для шлифовки стекла и драгоценныхъ камней.

Моассаномъ было найдено, что многіе металлы при очень высокихъ температурахъ соединяются съ углеродомъ, съ образованіемъ углеродистыхъ металловъ, или карбидовъ. Такіе карбиды были извѣстны до него только для желѣза и немногихъ другихъ металловъ.

Интересно отношеніе различныхъ карбидовъ къ водѣ. На карбидъ желѣза вода не дѣйствуетъ; при дѣйствіи воды на карбидъ кальція образуется ацетиленъ C_2H_2 ; съ карбидомъ алюминія вода образуетъ метанъ CH_4 ; нѣкоторые карбиды даютъ смѣсь метана и ацетилена; карбидъ урана выдѣляетъ съ водою метанъ и различные жидкіе и твердые углеводороды.

179. Атомный вѣсъ углерода опредѣленъ съ большою точностью *Дюма* и *Стасолъ*. Тщательно высушенный кислородъ пропускался черезъ фарфоровую трубку, въ которую была вставлена платиновая лодочка, со взвѣшеннымъ количествомъ графита или алмаза. Трубка нагрѣвалась до калильнаго жара, образовавшаяся при горѣніи углекислота поглощалась растворомъ ѣдкаго кали. Послѣ опыта лодочка вторично взвѣшивалась и такимъ образомъ опредѣлялось количество сгорѣвшаго углерода; разность въ вѣсѣ поглотительнаго прибора (кали аппарата) до и

послѣ опыта давала количество образовавшагося углекислаго газа. Приводимъ среднія числа изъ ряда опытовъ согласныхъ между собою опытовъ:

Высокое отношеніе углерода къ кислороду въ углекисломъ газѣ, при сжиганіи:

естественнаго графита	2.9994:8.0000.
искусственнаго »	2.9995:8.0000.
алмаза	3.0002:8.0000.

Отношеніе углерода къ кислороду въ угольномъ ангидридѣ, какъ видно, близко подходитъ къ 3:8. Удѣльный вѣсъ угольнаго ангидрида (22 по водороду) отвѣчаетъ молекулярному вѣсу 44, слѣдовательно при отношеніи углерода къ кислороду, равному 3:8, на 12.00 вѣсовыхъ частей углерода угольный ангидридъ содержитъ 32 вѣсовыхъ части кислорода.

Поэтому формула угольнаго ангидрида C_xO_2 . Но такъ какъ неизвѣстно ни одного соединенія углерода, молекула котораго держала бы менѣе чѣмъ 12 вѣсовыхъ частей углерода, атомный вѣсъ углерода нужно признать равнымъ 12 ($O = 16$) и для угольнаго ангидрида получается формула CO_2 .

Соединенія углерода съ водородомъ.

180. Углеродъ образуетъ съ водородомъ самыя разнообразныя соединенія, ближе разсматриваемыя въ органической химіи; здѣсь мы ограничимся только самыми краткими указаніями.

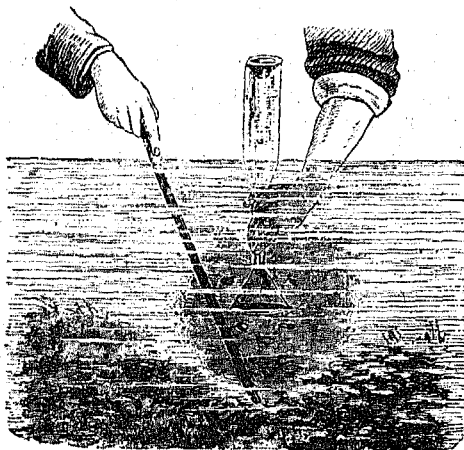
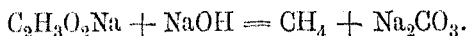


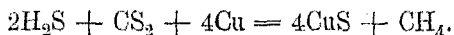
Рис. 52. Собираніе болотнаго газа.

Метанъ CH_4 , болотный или рудничный газъ, — единственное соединеніе углерода съ водородомъ, содержащее только одинъ атомъ углерода. Метанъ встрѣчается среди вулканическихъ газовъ, выдѣляется по соудству съ нефтяными источниками изъ почвы въ Баку и въ различныхъ мѣстностяхъ Сѣверной Америки. Въ

сѣверной Голландіи онъ выдѣляется въ нѣкоторыхъ мѣстахъ изъ колодезь въ такомъ количествѣ, что можетъ быть примѣняемъ для освѣщенія. Названіе болотнаго газа онъ получилъ вслѣдствіе того, что выдѣляется въ болотахъ, въ которыхъ его можно собрать, взбалтывая болотный илъ подъ цилиндромъ. Рудничнымъ газомъ его называютъ вслѣдствіе того, что онъ скопляется въ каменноугольныхъ коняхъ (177), являясь побочнымъ продуктомъ при образованіи каменнаго угля; съ атмосфернымъ воздухомъ онъ образуетъ взрывчатую смѣсь. Метанъ образуется при сухой перегонкѣ органическихъ веществъ и поэтому входитъ въ составъ свѣтильнаго газа въ количествѣ отъ 30 до 40⁰/₀. О синтезѣ его въ вольтовой дугѣ было уже упомянуто (178); обыкновенно онъ получается нагреваніемъ уксуснонатріевой соли съ жидкимъ натромъ:



Бертелло получилъ его синтетически при пропусканіи смѣси сѣроводорода и паровъ сѣроуглерода черезъ раскаленную мѣдь:



А такъ какъ сѣроуглеродъ и сѣроводородъ могутъ быть получены непосредственнымъ синтезомъ изъ элементовъ, то эта реакція и представляетъ собою полный синтезъ метана (см. орг. хим. 29).

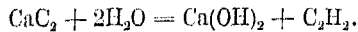
Физическія свойства. Метанъ представляетъ собою газъ безъ цвѣта и безъ запаха, плотность его 7.98 (H = 1), отвѣчаетъ формулѣ CH₄; онъ сгущается въ жидкость, кипящую при — 155° при обыкновенномъ давленіи; при — 185° затвердѣваетъ. Въ водѣ мало растворимъ (0.06 об. при 6°).

Химическія свойства. Метанъ горитъ слабо свѣтящимся пламенемъ, разлагается при очень высокой температурѣ; при дѣйствіи искры сильной спирали или въ вольтовой дугѣ онъ разлагается на элементы (отчасти образуется ацетиленъ C₂H₂). При взаимодействіи съ хлоромъ происходитъ постепенное замѣщеніе атомовъ водорода хлоромъ, съ образованіемъ соединений CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃ и CCl₄. Смѣсь одного объема CH₄ и двухъ объемовъ Cl₂ взрываетъ на солнечномъ свѣтѣ, съ образованіемъ 4HCl и выдѣленіемъ угля. Метанъ не имѣетъ ни основныхъ, ни кислотныхъ свойствъ.

Этиленъ C₂H₄ (маслородный газъ), получается при нагреваніи спирта съ сѣрной кислотой и представляетъ собою газъ, сгущающійся въ жидкость,

кипящую при -103° и застывающую при -160° . Онъ имѣетъ слегка сладковатый запахъ и горитъ свѣтлѣющимъ пламенемъ. При пропускании въ бромъ образуется соединеніе состава $C_2H_4Br_2$. Этиленъ немного растворимъ въ водѣ и винномъ спиртѣ; входитъ въ составъ свѣтлѣлагаго газа.

Ацетиленъ C_2H_2 , безвѣтный газъ неприятнаго запаха, растворимый въ одномъ объемѣ воды при 18° и сгущающийся въ жидкость подъ давлениемъ 83 атмосферъ при 18° . Атомы водорода въ немъ могутъ замѣщаться металлами. Въ техникѣ онъ получается разложениемъ карбида кальція CaC_2 водою:

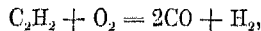


Карбидъ кальція получается нагрѣваніемъ въ электрической печи сѣшен угля съ негашеной известью (CaO). Кальцій, образующійся при дѣйствіи угля на известь, соединяется съ избыткомъ угля и образуетъ карбидъ CaC_2 . Въ настоящее время, при дешевизнѣ карбида кальція, ацетиленъ применяется для освѣщенія; выпущенный подъ давлениемъ изъ маленькаго отверстия, ацетиленъ горитъ очень яркимъ пламенемъ. Нельзя однако сказать съ увѣренностью, что въ техникѣ ацетиленоваго освѣщенія могутъ быть совершенно устранены всѣ опасности, сопряженныя съ его употребленіемъ. Съ воздухомъ ацетиленъ образуетъ взрывчатый смѣсь; весьма взрывчатъ также его металлическія производныя. Ацетиленъ—соединеніе эндотермическое; отъ капсулы гремучей ртути онъ легко взрываетъ.

Горѣніе ацетилена можетъ служить подтвержденіемъ правила (137), что реакцій въ большинствѣ случаевъ гораздо больше, чѣмъ можно судить по общему уравненію. Согласно уравненію:



эта реакція должна считаться семимолекулярной. Опытъ однако показываетъ, что реакція идетъ въ нѣсколько фазъ, изъ которыхъ первая представляетъ собою бимолекулярную реакцію, по уравненію:



CO и H_2 затѣмъ сгораютъ съ образованіемъ CO_2 и H_2O .

Съ кинетической точки зрѣнія вполнѣ понятно, что полимолекулярныя реакціи рѣдки, такъ какъ онѣ требуютъ одновременной встрѣчи большого числа молекулъ именно въ томъ числѣ, которое требуется для сложной реакціи, что представляется мало вѣроятнымъ. Реакціи поэтому идутъ легче, когда въ нихъ принимаютъ участіе одновременно только малое число молекулъ.

Соединенія углерода съ галоидами.

181. Можно упомянуть здѣсь только о четыреххлористомъ углеродѣ CCl_4 , получаемомъ при продолжительномъ дѣйствіи хлора на метанъ, и представляющемъ собою жидкость, по запаху напоминающую хлороформъ, съ температурой кипѣнія 76° ; удѣльный вѣсъ 1.593 при 20° .

Вода при обыкновенной температурѣ на него не дѣйствуетъ; при нагреваніи съ водою до 250° (въ запаянной трубкѣ) образуются угольный ангидридъ и соляная кислота.

Соединенія углерода съ кислородомъ.

Извѣстны два соединенія углерода съ кислородомъ: окись углерода CO и угольный ангидридъ или двуокись углерода CO₂.

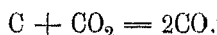
Окись углерода CO.

182. Окись углерода образуется при горѣніи угля и нѣкоторыхъ углеродистыхъ соединеній при недостаточномъ доступѣ кислорода или воздуха. Окись углерода образуется также при дѣйствіи угля на различные кислородныя соединенія, напр., при нагреваніи окиси цинка ZnO съ углемъ; при пропусканіи водяного пара черезъ раскаленный уголь получается смѣсь водорода и окиси углерода:

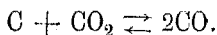


извѣстная подъ именемъ водяного газа, примѣняемая особенно въ Америкѣ для отопленія и освѣщенія; водяной газъ для освѣщенія насыщаютъ парами углеводородовъ съ большимъ содержаніемъ углерода, такъ какъ самъ по себѣ онъ горитъ безцвѣтнымъ пламенемъ. Послѣ изобрѣтенія газокалильныхъ горѣлокъ „карбурированіе“ оказалось излишнимъ. Онъ содержитъ 50% по объему окиси углерода, а потому очень ядовитъ („Орг. Хим.“ 415, 2).

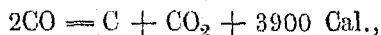
Далѣе, окись углерода получается при восстановленіи угольного ангидрида раскаленнымъ углемъ:



Эта реакція обратимая; равновѣсіе выражается уравненіемъ;



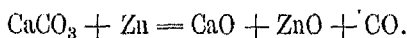
Такъ какъ обратная реакція сопровождается выдѣленіемъ тепла:



то повышение температуры, согласно правилу *Ле Шателье* (51), вызываетъ увеличеніе количества окиси углерода, пониженіе температуры—обратное явленіе. Это подтверждается и опытомъ. При

повышеніи температуры количество CO быстро возрастаетъ, и при 1000° содержаніе CO₂ въ смѣси очень невелико; напротивъ, при 445° почти вся окись углерода переходитъ въ CO₂ + C. Этотъ результатъ можетъ показаться страннымъ, такъ какъ реакція должна была бы продолжаться повидимому и при болѣе низкихъ температурахъ; тѣмъ не менѣе окись углерода при обыкновенной температурѣ, и до температуры не многимъ выше 200°, вполне постоянна. Причину этого въ данномъ случаѣ, какъ и въ другихъ аналогичныхъ случаяхъ, слѣдуетъ искать въ значительномъ уменьшеніи скорости реакціи 2CO ⇌ CO₂ + C при пониженіи температуры. Въ присутствіи нѣкоторыхъ катализаторовъ, напр., мелко-раздробленнаго никкеля, получается возможность измѣрять скорость реакціи 2CO ⇌ CO₂ + C при температурахъ ниже 256°.—Близжайшія изслѣдованія показали, что реакція разложенія окиси углерода на угольный ангидридъ и уголь не бимолекулярная, какъ можно ожидать на основаніи вышеприведеннаго уравненія, но мономолекулярная. Для объясненія этого факта можно предположить, что разложеніе происходитъ въ двѣ фазы: I. CO = C + O; II. CO + O = CO₂; если допустить, что вторая фаза реакціи протекаетъ съ безконечно большой скоростью, то на дѣлѣ измѣрятся только скорость первой фазы, и реакція имѣетъ видъ мономолекулярной реакціи.

Окись углерода можетъ быть также получена возстановленіемъ солей углекислоты. При нагреваніи мѣла (CaCO₃) или магнезита (MgCO₃) съ цинковой пылью образуется чистая окись углерода:



Физическія свойства. Окись углерода—газъ безъ цвѣта и запаха; плотность его 0.967 (воздухъ = 1). Трудно сгущается въ жидкость; критическая температура—139.5°, критическое давленіе 35.5 атмосферъ; кипитъ при —190° и затвердѣваетъ при —211°. Въ водѣ окись углерода мало растворима.

183. Химическія свойства. Окись углерода горитъ характернымъ синимъ пламенемъ съ образованіемъ угольнаго ангидрида.

Замѣчательно, что горѣніе CO легко происходитъ только при влажныхъ газахъ; если же окись углерода и кислородъ тщательно высушены, реакція наступаетъ съ большимъ трудомъ. Такъ, напр., пламя CO гаснетъ въ колбѣ, наполненной кислородомъ, если стѣнки колбы смочены крѣпкой сѣрной кислотой. (38).

Оксид углерода непосредственно соединяется съ хлоромъ съ образованіемъ хлороксида углерода или фосгена COCl_2 ; съ сѣрой при высокой температурѣ она образуетъ сѣрооксидъ углерода COS ; оба соединенія газообразны. Далѣе, она непосредственно соединяется съ никкелемъ и желѣзомъ и образуетъ соединенія $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (214 и 311).

Вслѣдствіе способности соединяться съ кислородомъ, оксид углерода, особенно при высокой температурѣ, обладаетъ сильными восстановительными свойствами. Окислы металловъ, напр., Fe_2O_3 , CuO и др. легко ею восстанавливаются при нагреваніи до металловъ. Нѣкоторыя соединенія восстанавливаются оксидомъ углерода уже при обыкновенной температурѣ, напр., изъ воднаго раствора хлористаго палладія выдѣляется металлическій палладій; амміачный растворъ окиси серебра (приготовленный раствореніемъ окиси серебра до насыщенія въ водномъ растворѣ амміака) при дѣйствіи окисемъ углерода бурлитъ вслѣдствіе выдѣленія металлическаго серебра. Обѣ эти реакціи могутъ служить для открытія окиси углерода.

Амміачный растворъ хлористой мѣди поглощаетъ оксидъ углерода съ образованіемъ соединенія $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$, которое можетъ быть получено въ кристаллахъ и легко обратно разлагается.

Оксидъ углерода (угарный газъ, угарь) очень ядовитъ; она соединяется съ гемоглобиномъ крови и препятствуетъ окисленію его кислородомъ въ оксигемоглобинъ.

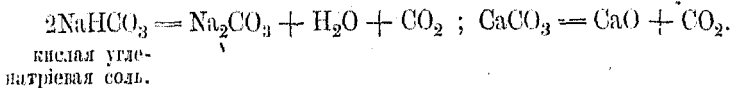
Составъ окиси углерода опредѣляется взрываніемъ смѣси ея съ кислородомъ, причемъ 2 об. окиси углерода соединяются съ 1 об. кислорода и образуютъ 2 об. угольнаго ангидрида, на основаніи чего для окиси углерода выводится формула CO , подтверждаемая также ея плотностью (14 по водороду).

Угольный ангидридъ, углекислый газъ, углекислота или двуокисъ углерода CO_2 .

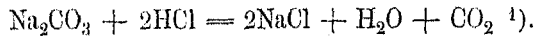
184. Угольный ангидридъ встрѣчается въ природѣ какъ въ свободномъ состояніи, такъ и въ видѣ соединеній; онъ является постоянной составною частью атмосферы (108); многіе минеральные источники содержатъ въ растворѣ свободный угольный ангидридъ; далѣе, онъ выдѣляется въ нѣкоторыхъ мѣстахъ изъ трещинъ земли, особенно въ вулканическихъ мѣстностяхъ (напр., „Собачья

пещера" около Неаполя, „Долина смерти“ на о. Явѣ) и встрѣчается въ вулканическихъ газахъ. Большая часть горныхъ породъ содержитъ множество крайне мелкихъ полостей, отчасти наполненныхъ жидкимъ угольнымъ ангидридомъ. Въ связанномъ состоянiи углекислота встрѣчается въ большомъ количествѣ въ видѣ углекальціевой и углемагніевой солей (176).

Угольный ангидридъ образуется при горѣнiи угля при достаточномъ притокѣ кислорода, а также при непосредственномъ разложенiи нагреванiемъ различныхъ солей угольной кислоты:



Получается также при дѣйствіи кислотъ на соли угольной кислоты:



Въ присутствіи кислорода всѣ углеродистыя соединенiя сгораютъ при высокой температурѣ съ образованiемъ углекислоты. Она же образуется при дѣйствіи угля на различныя кислородныя соединенiя, напр., при прокалыванiи угля съ окисью мѣди; наконецъ, углекислота можетъ образоваться при взаимодействіи углеродистыхъ соединенiй съ кислородными. На этомъ основанъ общій способъ опредѣленiя содержанiя углерода въ органическихъ веществахъ: углеродистыя вещества прокалываютъ съ окисью мѣди и поглощаютъ образовавшуюся углекислоту взвѣшеннымъ количествомъ ѣдкаго кали.

Физическія свойства. При обыкновенномъ давленiи и температурѣ углекислота безвѣтный газъ со слабымъ запахомъ и вкусомъ. Плотность ея 1.529 (воздухъ = 1). Углекислота въ полтора раза тяжелѣе воздуха, вслѣдствіе чего въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ она выдѣляется изъ трещинъ земли, напр., въ Собачьей пещерѣ въ Неаполѣ, она скопляется слоемъ въ нижнихъ частяхъ пещеры, такъ что собака въ этомъ слоѣ углекислоты задыхается, тогда какъ человѣкъ можетъ свободно дышать. Угольный ангидридъ легко сгущается въ жидкость, напр., при 0° и 35 атмосферахъ давленiя. Критическая температура его 31.35°; критическое давле-

¹⁾ Въ лабораторіяхъ для полученiя углекислоты обыкновенно разлагаютъ мраморъ (CaCO₃, углекальціевая соль) соляной кислотой. Пер.

не 72.9 атмосферъ. Жидкая углекислота имѣется въ продажѣ въ стальныхъ цилиндрахъ и представляетъ собою легко подвижную жидкость, не смѣшивающуюся съ водою во всѣхъ пропорціяхъ; при быстромъ выпусканіи жидкой углекислоты въ грубый холицевый мѣшокъ (посредствомъ открыванія крана и опрокидыванія стального цилиндра) часть ея испаряется, съ поглощеніемъ такого значительнаго количества тепла, что оставшаяся часть застываетъ въ бѣлую массу. Смѣсь твердой углекислоты съ эфиромъ, спиртомъ или ацетономъ, примѣняется въ качествѣ охладительной смѣси, дающей пониженіе температуры до—80°, а въ безвоздушномъ пространствѣ даже до — 140°. При охлажденіи въ запальной трубкѣ жидкая углекислота застываетъ въ ледяную массу, плавящуюся при— 65°.

Въ 1 объемѣ воды при 15° растворяется 1 объемъ угольнаго ангидрида (точнѣе 1.0020 об.), при 0° 1.7967 об.; въ спиртѣ онъ нѣсколько болѣе растворимъ.

Химическія свойства. Углекислый газъ — соединеніе очень прочное, разлагается на кислородъ и окись углерода только при высокой температурѣ (1300°) или же при продолжительномъ дѣйствіи индукціонныхъ искръ. Это разложеніе, однако, никогда не идетъ до конца; послѣ образованія нѣкотораго количества продуктовъ разложенія, они обратно соединяются со взрывомъ и образуютъ снова CO_2 , такъ какъ въ этотъ моментъ количество остающагося еще безъ измѣненія углекислаго газа недостаточно для разбавленія смѣси кислорода и окиси углерода настолько, чтобы не могъ произойти взрывъ, т. е. предѣлъ, ниже котораго смѣсь теряетъ способность взрывать, еще не достигается. Углекислый газъ не способенъ къ дальнѣйшему окисленію, не горючъ и при обыкновенныхъ условіяхъ не поддерживаетъ горѣнія, хотя и имѣются вещества, отнимающія отъ него при нагрѣваніи кислородъ; напр., при пропусканіи черезъ раскаленную трубку смѣси водорода и углекислоты образуются окись углерода и вода; при пропусканіи черезъ раскаленный уголь или при нагрѣваніи съ фосфоромъ образуется окись углерода. Магніевая лента продолжаетъ горѣть въ углекислотѣ съ образованіемъ окиси магнія и выдѣленіемъ угля; тоже самое происходитъ при нагрѣваніи калия или натрія въ сухой углекислотѣ.

Водный растворъ угольнаго ангидрида имѣетъ слабо кислую реакцію; можно предположить, что при этомъ образуется кислота, отвѣчающая формулѣ H_2CO_3 , для которой извѣстенъ цѣлый рядъ

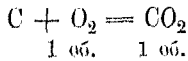
солей ¹⁾. Эту кислоту, угольную кислоту, получить въ свободномъ состояннн, однако, не удастся, такъ какъ при кипяченн и при замораживанн раствора одинаково выдѣляется газообразный угольный ангидридъ. H_2CO_3 не получается и при разложенн солей ея другой кислотой, такъ какъ H_2CO_3 въ моментъ выдѣленн тотчасъ же распадается на H_2O и CO_2 . Угольная кислота представляетъ собою кислоту очень слабую, большая часть другихъ кислотъ выдѣляютъ ее изъ ея солей. Если къ раствору соли угольной кислоты прибавить соляной кислоты, то отъ этого въ растворѣ увеличивается содержанн ионовъ водорода, которые соединяются съ ионами CO_3 и образуютъ неионизированныя молекулы H_2CO_3 , разлагающіяся на H_2O и CO_2 ; при постоянномъ давленн только часть (CO_2) остается въ растворѣ, происходитъ разложенн новаго количества соли съ выдѣленнм CO_2 и т. д. Поэтому концентрацн молекулъ H_2CO_3 въ растворѣ не можетъ перейти опредѣленный и довольно низкн предѣлъ. И такъ какъ ионизацн этихъ молекулъ очень незначительная, то соли углекислоты разлагаются сильными кислотами нацѣло (66).

Среднн соли углекислоты и щелочныхъ металловъ растворяются въ водѣ со щелочной реакцн, вслѣдствн ихъ частнаго гидролитическаго разложенн (146). Кислота H_2CO_3 очень мало ионизирована, тогда какъ щелочныя соли, напр., K_2CO_3 , сильно ионизированы: въ растворѣ такой соли имѣется большой избытокъ ионовъ CO_3'' , которые соединяются съ ионами H' воды для возстановленн равновѣсн между угольной кислотой и ея ионами. Вслѣдствн этого происходитъ разложенн новыхъ молекулъ воды на ионы для возмѣщенн недостающихъ ионовъ водорода, и въ растворѣ образуется нѣкоторый избытокъ ионовъ OH' , сообщающихъ ему щелочную реакцн.

¹⁾ Такъ какъ гидратъ угольнаго ангидрида ($CO_2 + H_2O = H_2CO_3$) въ свободномъ состоянн не существуетъ, соли же отнѣчающн этому гидрату извѣстны и хорошо изучены, то соединенн CO_2 называется безразлично угольнымъ ангидридомъ, углекислотой, угольной кислотой, углекислымъ газомъ и двуокисью углерода. Правильное названн конечно—угольный ангидридъ, названн же углекислота и углекислый газъ укоренились со времени господства дуалистическихъ воззрѣннй. Подобныя же сбивчивыя названн даются соединенн SO_2 , называемому сѣрнистымъ ангидридомъ, сѣрнистымъ газомъ, сѣристой кислотой или двуокисью сѣры.

Среднія соли другихъ металловъ въ водѣ нерастворимы; кис-
лые соли углекислоты большей частью растворимы въ водѣ; такъ,
напр., углекальціевая соль CaCO_3 растворяется въ водѣ, содержа-
щей въ растворѣ углекислоту. Растворы такихъ кислыхъ солей,
напр., кальціевой, выдѣляютъ CO_2 уже при кипяченіи, причемъ
кислые соли переходятъ въ среднія, которыя и осаждаются изъ
раствора. Кромѣ того кислые соли легко выдѣляютъ углекислоту
при прокаливаніи.

Составъ и формула угольного ангидрида опредѣляется
на основаніи того, что при горѣніи угля въ избыткѣ кислорода не
происходитъ измѣненія объема (179):



Извѣстно высшее кислородное соединеніе углерода, надзугольная кис-
лота, но тоже только въ видѣ калиевой соли надзугольной кислоты, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$.
Реакція полученія этого соединенія аналогична образованію надсѣрной кис-
лоты (91). Оно образуется при электролизѣ насыщеннаго раствора углека-
ліевой соли, при -15° . Углекалиевая соль (K_2CO_3) распадается на іоны K^+ и
 KCO_3^- ; іоны KCO_3^- выдѣляются на анодѣ, причемъ по два такихъ іона сое-
диняются между собою съ образованіемъ соли $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, выдѣляющейся въ
видѣ голубого осадка; послѣ высушиванія въ эксикаторѣ надъ фосфорнымъ
ангидридомъ, онъ переходитъ въ свѣтло-голубой порошокъ, состоящій изъ
смѣси K_2CO_3 и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$. Надзуглекалиевая соль разлагается уже при слабomъ
нагрѣваніи:



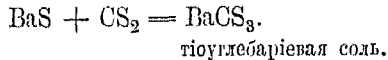
и поэтому является энергичнымъ окислителемъ,—окисляетъ сѣрнистый сви-
нецъ въ сѣрносвинцовую соль, обезцвѣчиваетъ индиго и т. п.; MnO_2 и
 PbO_2 дѣйствіемъ надзуглекалиевой соли превращаются въ MnCO_3 и PbCO_3 ,
такъ что въ извѣстныхъ случаяхъ эта соль можетъ обладать и восстано-
вительными свойствами.

Нѣкоторые другія соединенія углерода.

185. Сѣроуглеродъ CS_2 получается непосредственнымъ син-
тезомъ изъ элементовъ, пропускаемъ паровъ сѣры черезъ рас-
каленный уголь, и представляетъ собою почти безцвѣтную жид-
кость, кипящую при 46° и обладающую въ чистомъ состояніи
эфирномъ запахомъ. Сѣроуглеродъ обладаетъ сильною лучепре-
ломляющею способностью; нерастворимъ въ водѣ; удѣльный вѣсъ
его 1.262 при 20° . Сѣроуглеродъ ядовитъ и легко воспламеняется,
поэтому при работѣ съ нимъ необходима крайняя осторожность.

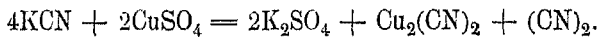
Онъ легко растворяетъ жиры и масла и примѣняется въ большомъ количествѣ для ихъ экстрагованія изъ сѣмянъ и т. п.; примѣняется также при вулканизацин каучука. Сѣроуглеродъ представляетъ собою соединеніе эндотермическое; при дѣйствіи гремучей ртути взрываетъ; но тѣмъ не менѣе въ обычныхъ условіяхъ является довольно прочнымъ соединеніемъ.

Въ химическомъ отношеніи CS_2 представляетъ собою сульфогидридъ (см. 164), съ сѣрнистыми металлами образуетъ сульфосоли, или соли тиоугольной кислоты:



Баріевая соль желтаго цвѣта, трудно растворима въ холодной водѣ; тиоугольная кислота H_2CS_3 выдѣляется изъ солей въ свободномъ состояніи при дѣйствіи разбавленныхъ кислотъ въ видѣ легко разлагающагося масла. Калиевая соль примѣняется для уничтоженія филлоксеры.

Ціанъ или синеродъ $(CN)_2$ — газъ, получаемый при нагреваніи ціанистой ртути $Hg(CN)_2$ или при дѣйствіи раствора мѣднаго купороса на растворъ ціанистаго калия. Въ послѣднемъ случаѣ можно себѣ представить, что сначала образуется ціановая мѣдь, которая затѣмъ немедленно разлагается на ціанистую мѣдь и свободный ціанъ:



Ціанъ обладаетъ ѣдкимъ запахомъ и сгущается въ жидкость, кипящую при -20.7° . При высокихъ температурахъ не разлагается; растворимъ въ водѣ; изъ раствора черезъ нѣкоторое время выдѣляются бурно аморфные хлопья. Горитъ синеватымъ пламенемъ съ красными краями:



реакція эта однако не трехмолекулярная, но въ первой стадіи двумолекулярная по уравненію:



Это доказано Диксономъ при взрывѣ смѣсей ціана и кислорода на основаніи скорости распространенія этого взрыва. Если помѣстить взрывчатую смѣсь газовъ въ длинную трубку и въ одномъ концѣ ея пропустить электрическую искру, то получающееся пламя распространяется по трубкѣ съ нѣкоторой скоростью, которую удалось измѣрить. Бертелло назвалъ это

распространяющееся пламя *взрывной волны*. Диксонъ для опыта взялъ смѣсь 1 объема циана и 1 объема кислорода, причемъ получились окиси углерода и азотъ, при скорости взрывной волны 2728 метровъ въ секунду.

При смѣшеніи 1 объема циана съ 2 объемами кислорода, или же 1 объема циана съ 1 объемомъ кислорода и 1 объемомъ индифферентнаго газа скорость волны почти одинакова, а именно 2321 м. и 2398 м. въ секунду. Отсюда слѣдуетъ, что второй объемъ кислорода, подобно индифферентному газу, въ отношеніи волны взрыва подействовалъ исключительно въ качествѣ разбавляющей среды. Поэтому и при избыткѣ кислорода въ самой волнѣ взрыва могутъ образоваться только окиси углерода и азотъ. Полученіе же въ трубкѣ послѣ взрыва углекислаго газа и азота объясняется, повидимому, вторичнымъ процессомъ горѣнія окиси углерода.

Въ химическомъ отношеніи цианъ аналогиченъ галоидамъ. Калий горитъ въ цианѣ, какъ и въ хлорѣ, съ образованіемъ цианистаго калия KCN. При пропусканіи циана въ жидкое кали получаютъ цианистый калий KCN и циановокалиевая соль KCNO, аналогично образованію KCl и KClO при пропусканіи хлора въ жидкое кали (56). Цианистое серебро—бѣлый творожистый осадокъ, нерастворимый въ водѣ и разбавленныхъ кислотахъ, но растворимый въ амміакѣ, подобно хлористому серебру.

Синильная или цианистоводородная кислота HCN важна въ неорганической химіи благодаря многочисленнымъ образуемымъ ею двойнымъ (комплекснымъ) солямъ; многія изъ этихъ солей, въ особенности тѣ, въ составъ которыхъ входятъ щелочные металлы, растворимы въ водѣ и кристаллизуются въ прекрасныхъ кристаллахъ. Соли синильной кислоты образуются при взаимодействіи угля, азота и сильнаго основанія при высокой температурѣ, напр., при прокалываніи въ струѣ азота смѣси угля и углекалиевой соли. При прокалываніи содержащихъ азотъ органическихъ веществъ со щелочами также образуются цианистые металлы. При пропусканіи амміака черезъ раскаленный уголь получается цианистый аммоній. Свободная синильная кислота образуется при дѣйствіи темнаго электрическаго разряда на смѣсь ацетилена и азота. Обыкновенно синильную кислоту получаютъ нагреваніемъ желтой синильной соли (308) съ разведенной сѣрной кислотой, причемъ отгоняется водный растворъ синильной кислоты, который при перегонкѣ надъ фосфорнымъ ангидридомъ даетъ безводную синильную кислоту.

Безводная синильная кислота представляетъ собою безцвѣтную жидкость, напоминающую по запаху горькій миндаль и кипящую при 26°; плавится при —14°. Чистая синильная кислота

сохраняется безъ измѣненія; въ водномъ растворѣ она разлагается съ выдѣленіемъ нерастворимыхъ аморфныхъ бурыхъ веществъ. Какъ и большая часть цианистыхъ соединений, она въ высшей степени ядовита; противоядіемъ является вдыханіе воздуха, съ примѣсью хлора, или же растворъ перекиси водорода.

Электропроводность воднаго раствора синильной кислоты очень мала, почему она и принадлежитъ къ числу самыхъ слабыхъ кислотъ.

Изъ ея солей въ водѣ растворимы соли щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ, и цианистая ртуть; другія соли нерастворимы.

П л а м я .

186. Пламя образуется только при горѣніи газообразныхъ веществъ; твердыя вещества, какъ, напр., уголь, желѣзо и т. п. горятъ безъ пламени. Образование пламени при горѣніи каменнаго угля, свѣчи и др. объясняется тѣмъ, что при дѣйствіи высокой температуры пламени на ближайшія части негорящаго еще вещества получаютъ газообразные продукты разложенія, горящіе съ образованіемъ пламени. Если газъ горитъ на воздухѣ, его называютъ горючимъ газомъ, кислородъ же воздуха является веществомъ обусловливающимъ горѣніе. Эти термины имѣютъ впрочемъ только относительное значеніе; можно, наоборотъ, кислородъ заставить горѣть въ какомъ нибудь газѣ, который принято называть горючимъ, причемъ получается такъ называемое обращенное пламя.

Обратное горѣніе можно легко показать при помощи слѣдующаго прибора. Нижнее отверстіе ламповаго стекла закрываютъ пробой съ двумя отверстіями, черезъ которыя проходятъ двѣ трубки; болѣе узкая трубка *a* служитъ для притока свѣтильнаго газа, черезъ болѣе широкую трубку *b* входитъ воздухъ. Сначала снимаютъ съ пробки стекло, зажигаютъ входящій изъ *a* газъ и даютъ ему горѣть малымъ пламенемъ. Затѣмъ снова наставляютъ стекло, причемъ газъ продолжаетъ горѣть, такъ какъ черезъ широкую трубку *b* въ стекло входитъ достаточное количество воздуха. Послѣ этого постепенно уменьшаютъ притокъ газа; въ извѣстный моментъ пламя *a* гаснетъ и вмѣсто него появляется въ *b* большое блѣдное пламя воздуха, который горитъ въ ламповомъ цилиндрѣ, наполненномъ свѣтильнымъ газомъ. Это пламя и представляетъ собою обращенное пламя воздуха въ свѣтильномъ газѣ; затѣмъ можно у верхняго отверстія ламповаго стекла зажечь избытокъ свѣтильнаго газа, и такимъ образомъ наблюдать одновременно обращенное и обыкновенное пламя. (рис. 53).

Что въ отверстіи *b* дѣйствительно горитъ воздухъ, можно доказать введеніемъ небольшого газоваго пламени трубки *c* въ пламя широкой трубки *b*; это пламя *c* продолжаетъ горѣть въ пламени *b*, но тухнетъ въ верхней части ламповаго цилиндра, выше пламени *b*.

Вещества, легко отдающія кислородъ, могутъ горѣть въ атмосферѣ горючаго газа. На бертолетовой соли это можно показать слѣдующимъ образомъ. Въ стеклянный цилиндръ, сверху закрытый жестяной пластинкой съ

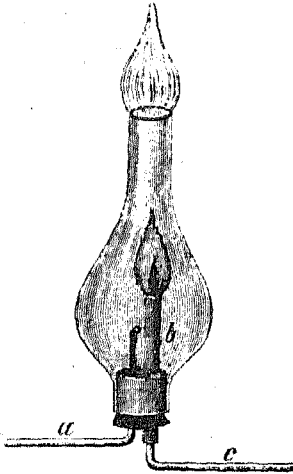


Рис. 53. Обратное пламя.

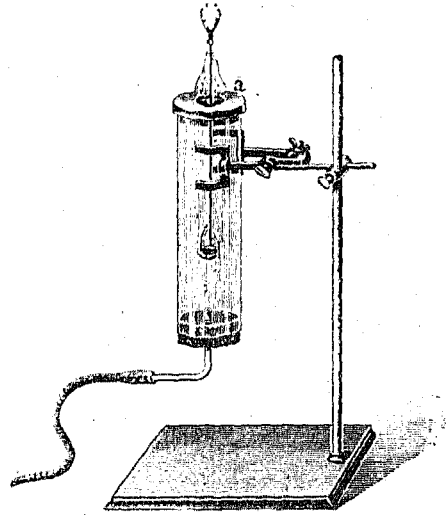


Рис. 54. Горѣніе бертолетовой соли.

отверстіемъ (рис. 54) вводить снизу свѣтильный газъ, и зажигаютъ его надъ цилиндромъ. Въ это пламя вносятъ, на металлической ложкѣ, небольшое количество бертолетовой соли и нагреваютъ ее до энергичнаго выдѣленія кислорода. Если теперь опустить ложку въ цилиндръ, выдѣляющійся кислородъ горитъ въ свѣтильномъ газѣ яркимъ пламенемъ, окрашеннымъ въ фіолетовый цвѣтъ солью налія.

Мы видѣли (27), что водородъ продолжаетъ горѣть въ хлорѣ съ образованіемъ HCl ; наоборотъ, и хлоръ можетъ горѣть въ водородѣ. Для этого наполняютъ опрокинутый цилиндръ водородомъ, зажигаютъ его въ нижней части цилиндра, вносятъ въ пламя трубку, приводящую хлоръ, и поднимаютъ ее въ верхнюю часть цилиндра. Хлоръ продолжаетъ горѣть въ водородѣ.

187. Пламя можетъ быть свѣтящее или несвѣтящее; свѣченіе обуславливается находящимися въ пламени раскаленными частицами твердыхъ веществъ. Обыкновенное газовое пламя свѣтитъ вслѣдствіе содержанія въ немъ накаленныхъ частицъ угля, выдѣляющихся при горѣніи. Эти частички осаждаются въ видѣ копоти,

при внесении въ пламя холодныхъ предметовъ. Свѣтъ газовой горѣлки Ауера зависитъ отъ раскаливанія безцвѣтнымъ пламенемъ огнеупорной сѣтки (291).

Пламя съ раскаленными твердыми веществами даетъ непрерывный спектръ (263). Многие газы, при горѣнии которыхъ образуются только газообразные продукты, даютъ несвѣтящее или слабосвѣтящее пламя, какъ, напр., водородъ, окись углерода и др. Если же водородъ горитъ въ кислородѣ подъ давлениемъ 20 атмосферъ, пламя его дѣлается сильно свѣтящимъ. Другіе раскаленные газы, напр., пары нѣкоторыхъ металловъ, могутъ дѣлать пламя свѣтящимъ при обыкновенномъ давленіи, окрашивая его въ какой нибудь опредѣленный цвѣтъ. Такое окрашенное пламя даетъ линейный спектръ (263).

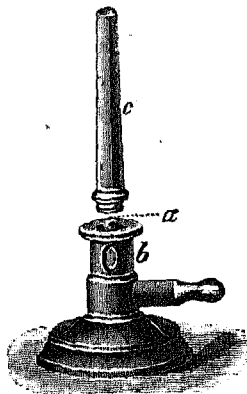


Рис. 55.
Горѣлка Бунзена.

Газовое пламя, свѣченіе котораго обуславливается присутствіемъ раскаленныхъ частичекъ угля, становится несвѣтящимъ, если предварительно смѣшать газъ съ избыткомъ воздуха. На этомъ принципѣ устроена горѣлка Бунзена (рис. 55), примѣняемая въ химическихъ лабораторіяхъ и обыденной жизни, въ видѣ самыхъ разнообразныхъ кухонныхъ и комнатныхъ газовыхъ печей.

Свѣтильный газъ въ бунзеновской горѣлкѣ поступаетъ по боковой трубкѣ, проходящей черезъ основаніе горѣлки, и выходитъ черезъ узкое отверстіе *a*. Здѣсь онъ смѣшивается съ воздухомъ, входящимъ черезъ боковыя отверстія *b* и поступаетъ въ трубку *c*. При выхождѣ изъ нея смѣсь газа съ воздухомъ горитъ безцвѣтнымъ пламенемъ.



Рис. 56. Дѣйствіе металлической сѣтки на пламя.

Первоначально предполагалось, что обезцвѣчиваніе пламени, напр., въ горѣлкѣ Бунзена, слѣдуетъ исключительно приписать влиянію кислорода воздуха, обуславливающаго полное сгораніе частичекъ угля. Но затѣмъ оказалось, что такое же дѣйствіе оказываетъ и разбавленіе горящаго газа азотомъ, или вообще какимъ либо индифферентнымъ газомъ; если смѣшать свѣтильный газъ съ двойнымъ или тройнымъ объемомъ азота, онъ также горитъ безцвѣтнымъ пламенемъ.

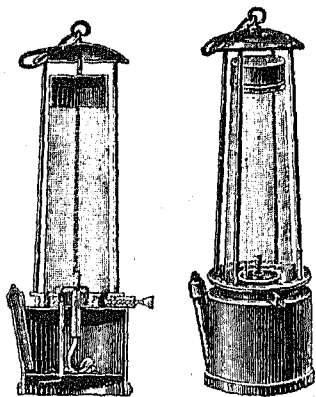
При помощи мѣдной сѣтки горящую газовую смѣсь можно охладить настолько, что горѣніе не распространяется черезъ сѣтку,—

другими словами, пламя не проходитъ черезъ мѣдную сѣтку. Если пустить газъ изъ горѣлки, внести въ струю его на нѣкоторомъ разстояніи отъ отверстія горѣлки кусокъ мѣдной проволочной сѣтки, и зажечь газъ поверхъ сѣтки, то пламя не проходитъ черезъ сѣтку и не доходитъ до отверстія горѣлки (см. рис. 56).

На этомъ основана предохранительная лампа Дэви для каменноугольныхъ коней (рис. 57). Она состоитъ изъ масляной лампы, пламя которой окружено металлической сѣткой. Взрывчатая газовая смѣсь можетъ загорѣться отъ пламени внутри лампы, но пламя не распространяется наружу, за предѣлы сѣтки.

188. Температура пламени гораздо ниже той температуры, которая вычисляется по теплотѣ горѣнія. При горѣніи водорода въ кислородѣ каждые 18 грм. смѣси этихъ газовъ выдѣляютъ 57.2 большихъ калорій. Теплоемкость 1 грм. водяного пара 0.48, вслѣдствіе чего выдѣленное при горѣніи тепло должно было бы нагрѣть эти 18 грм. водяного пара до температуры $\frac{57.2}{0.018 \times 0.48} = 6600^\circ$.

На дѣлѣ температура пламени гремучаго газа не превышаетъ 2500° . Это разногласіе теоретическаго расчета съ опытными данными объясняется тѣмъ, что вслѣдствіе диссоціаціи въ каждой точкѣ пламени только отчасти происходитъ соединеніе водорода съ кислородомъ. Температуру 6600° можно было бы получить и въ дѣйствительности въ какой либо части пламени, если бы газы въ этомъ мѣстѣ соединялись моментально и нацѣло, что однако недостижимо, такъ какъ выше 1300° горѣніе водорода ограничено предѣломъ, вслѣдствіе наступленія противоположной реакціи и разложенія (диссоціаціи) водяного пара. Поэтому получается слѣдующее явленіе: у выходнаго отверстія происходитъ соединеніе водорода съ кислородомъ, обуславливающее повышеніе температуры; по мѣрѣ удаленія отъ выходнаго отверстія и охлажденія находящейся въ равновѣсіи системы—водорода, кислорода и водяного пара—происходитъ соединеніе новыхъ количествъ водорода и кислорода. Такимъ образомъ соединеніе ихъ имѣетъ мѣсто не сразу въ какой нибудь ча-



Продольный
разрѣзь.

Рис. 57. Предохранительная
лампа Дэви.

сти пламени, но постепенно на всемъ протяженіи пламени, и въ каждой части его температура не можетъ перейти извѣстнаго предѣла, обусловливаемого степенью диссоціаціи водяного пара при данной температурѣ.

189. Части свѣтящаго пламени яснѣе всего различаются на пламени свѣчи (рис. 58). Въ средней части пламени (1, рис. 58)

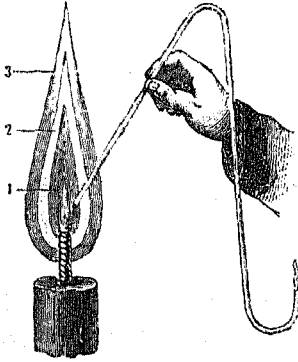


Рис. 58. Часть пламени.

горѣнія не происходитъ; здѣсь стеаринъ свѣчи превращается подъ вліяніемъ высокой температуры остальныхъ частей пламени въ газообразные и парообразные, горючіе продукты разложения. Убѣдиться въ этомъ можно, отводя изъ этой части пламени горючіе газы по узкой стеклянной трубкѣ, — у противоположнаго ея конца ихъ можно зажечь. Въ горѣлкѣ Бунзена въ средней части пламени также не происходитъ горѣнія, такъ какъ температура этой части настолько низка, что въ нее можно ввести головку спич-

ки; точно также и тонкая платиновая проволока раскаляется только въ наружныхъ частяхъ пламени, но не во внутреннемъ конусѣ бунзеновской горѣлки. Темная внутренняя часть пламени свѣчи окружена второю, свѣтящей частью (2). Здѣсь летучіе углеводороды изъ внутренней части пламени отчасти разлагаются съ выдѣленіемъ свободного угля, отчасти сгораютъ; для полнаго ихъ горѣнія количество воздуха не достаточно. Эти частички угля накаливаются и обусловливаютъ свѣченіе пламени. Наконецъ въ наружной, синей части пламени (3), при обильномъ доступѣ наружнаго воздуха, происходитъ полное сгораніе какъ угля, такъ и остальныхъ продуктовъ разложения стеарина.

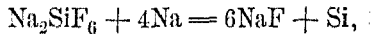
Количество твердаго угля, раскаляющагося въ пламени и испускающаго свѣтовые лучи, весьма незначительно, въ чемъ можно убѣдиться на основаніи слѣдующаго расчета. При горѣніи свѣтлнпаго газа уголь выдѣляется главнымъ образомъ при разложеніи этилена и паровъ бензола. Содержаніе этилена въ свѣтлнпномъ газѣ составляетъ около 4% по объему, содержаніе паровъ бензола около 1%. Если допустить, что бензолъ разлагается нацѣло, а этиленъ на половину, то общее количество угля, выдѣляющагося на 1 литръ горящаго свѣтлнпаго газа, составляетъ около 54 мгр. Объемъ свѣтящей части пламени газа, при расходѣ 150 литровъ газа въ часъ, равняется

приблизительно 2 куб. сант.; следовательно на это количество газа приходится не болѣе $\frac{2 \times 54}{1000} = 0.1$ мгр. твердаго раскаленнаго угля.

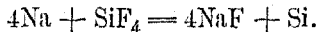
Силицій или кремній.

190. Кислородныя соединенія кремнія являются одною изъ главныхъ составныхъ частей земной коры (8). Кремній въ природѣ не встрѣчается въ свободномъ состояннн, но встрѣчается почти исключительно въ видѣ кремневаго ангидрида (кремнезема) SiO_2 и солей кремневой кислоты (силикатовъ). Песокъ, кварць, горный хрусталь, аметистъ и т. д. представляютъ собою различныя видоизмѣненія природнаго кремневаго ангидрида; число силикатовъ очень велико.

Кремній получается нагреваніемъ кремнефтористаго натрія, Na_2SiF_6 , съ металлическимъ натріемъ:



или же нагреваніемъ натрія съ струѣмъ фтористаго кремнія:



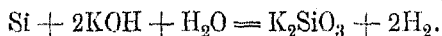
Можно получать кремній и болѣе простымъ способомъ, изъ смѣси 400 грм. алюминиевыхъ опилокъ, 500 грм. сѣры и 360 грм. песку; зажженная, она горитъ большимъ пламенемъ; въ результатѣ вся масса плавится и раскаляется до бѣла. По охлажденнн она состоитъ главнымъ образомъ изъ сѣрнистаго алюминія и свободнаго кремнія. При обработкѣ охлажденной массы разведенной соляной кислотой сѣрнистый алюминій разлагается и переходитъ въ растворъ въ видѣ хлористаго алюминія, и остается свободный кремній (способъ Кюне).

Аллотропическія видоизмѣненія. Кремній, полученный по первому способу, представляетъ собою аморфный бурый порошокъ; сплавленный подъ слоемъ расплавленной поваренной соли, онъ при охлажденнн кристаллизуется; это же кристаллическое видоизмѣненіе кремнія удобнѣе получается по способу Кюне.

Химическія свойства. Кремній при сильномъ нагреваннн горитъ на воздухѣ съ образованіемъ кремневаго ангидрида. Со фторомъ кремній соединяется при обыкновенной температурѣ, раскаляясь въ атмосферѣ фтора; съ хлоромъ онъ соединяется только при нагреваннн. При высокой температурѣ кремній соединяется также съ азотомъ и нѣкоторыми металлами; такія кремнистыя сое-

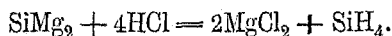
дигенинъ получены преимущественно *Моассаномъ* въ электрической печи.

Кислоты сѣрная, азотная и соляная на кремній не дѣйствуютъ; въ плавиковой кислотѣ кремній растворяется съ выдѣленіемъ водорода. Съ газообразнымъ хлористымъ водородомъ кремній образуетъ при нагреваніи хлористый кремній SiCl_4 и кремнехлороформъ SiHCl_3 . Въ растворѣ ѣдкаго кали или ѣдкаго натра кремній растворяется съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ кремнещелочной соли:

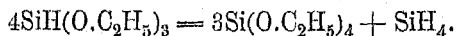


Водородистый кремній SiH_4 .

191. Водородистый кремній получается при дѣйствіи соляной кислоты на свѣжеприготовленный кремнистый магній:

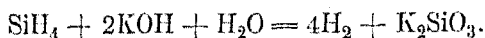


Кремнистый магній SiMg_2 получается нагреваніемъ песка съ избыткомъ магниевыхъ опилокъ, или лучше сплавленіемъ 40 вѣсовыхъ частей безводнаго хлористаго магнія MgCl_2 со смѣсью 35 вѣсовыхъ частей Na_2SiF_6 , 10 вѣсовыхъ частей NaCl и 20 вѣсовыхъ частей металлическаго натрія. Въ обоихъ случаяхъ водородистый кремній получается въ смѣси съ водородомъ. Совершенно чистый водородистый кремній получается нагреваніемъ органическаго производнаго кремнія, состава $\text{SiH}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_3$, по уравненію:



Водородистый кремній или кремнистый водородъ представляетъ собою газъ, сгущающійся въ жидкость при -1° и давленіи въ 100 атмосферъ, съ непріятнымъ запахомъ, самовоспламеняющійся на воздухѣ. Каждый пузырекъ, выдѣляющійся изъ жидкости, загорается и образуетъ дымовое кольцо, состоящее изъ SiO_2 aq. Впрочемъ, совершенно чистый водородистый кремній при обыкновенной температурѣ на воздухѣ не загорается, но загорается при уменьшенномъ давленіи. *Моассанъ* показалъ, что при разложеніи SiMg_2 соляной кислотой образуется также небольшое количество кремній-этана Si_2H_6 , жидкости, кипящей при 52° , немедленно загорающейся на воздухѣ и обусловливающей такимъ образомъ воспламеніе водородистаго кремнія на воздухѣ и при обыкновенномъ давленіи. Аналогичное явленіе мы видѣли при фосфористомъ водо-

родъ PH_3 (137). При нагреваніи SiH_4 легко разлагается на Si и 2H_2 ; въ атмосферѣ хлора онъ горитъ. Растворомъ ѣдкой щелочи разлагается по уравненію:

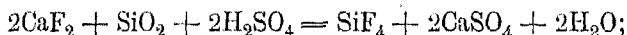


Галогидныя соединенія кремнія.

192. Хлористый кремній SiCl_4 получается при нагреваніи кремнія въ струѣ хлора до $300\text{—}310^\circ$. SiCl_4 представляетъ собою жидкость удѣльнаго вѣса 1.5241 при 0° , кипящую при 59.57° . Водю немедленно разлагается съ образованіемъ соляной кислоты и SiO_2aq .

Кремнехлороформъ SiHCl_3 получается въ небольшомъ количествѣ съ избыткомъ SiCl_4 , при нагреваніи кремнія въ струѣ хлористаго водорода (190) и выдѣляется посредствомъ дробной перегонки; представляетъ собою безвѣтную жидкость съ сильнымъ запахомъ, дымящую на воздухѣ; кипитъ при 34° и разлагается водою.

193. Фтористый кремній SiF_4 получается при нагреваніи смѣси песка и фтористаго кальция съ крепкой сѣрной кислотой:

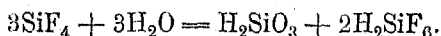


безвѣтный газъ съ ѣдкимъ и удушливымъ запахомъ, сгущающійся въ жидкость подѣ давленіемъ 9 атмосферъ или при охлажденіи до -160° . Въ совершенно сухомъ состояніи онъ на стекло не дѣйствуетъ.

Фтористый кремній образуется также при дѣйствіи фтористаго водорода на силикаты. На этомъ основана вытравка стекла (53).

При повторной обработкѣ силикатовъ плавниковою кислотою вся кремневая кислота улетучивается въ видѣ фтористаго кремнія, причемъ основанія, которые были въ соединеніи съ кремневою кислотою, остаются въ видѣ фтористыхъ металловъ; при нагреваніи съ сѣрной кислотой они переходятъ въ соли сѣрной кислоты. Этой реакціей пользуются для опредѣленія металловъ въ силикатахъ.

Водю фтористый кремній разлагается по уравненію:



Соединеніе H_2SiF_6 называется кремнефтористоводородной кислотой; она известна только въ водномъ растворѣ; при выпариваніи раствора она разлагается, съ выдѣленіемъ SiF_4 , въ растворѣ же остается HF ; впрочемъ, реакція идетъ такимъ образомъ

только при крѣпкихъ растворахъ. При выпариваніи раствора, содержащаго 13.3% H_2SiF_6 , пары содержатъ 2 молекулы SiF_4 и 1 молекулу HF , при болѣе слабыхъ растворахъ—соотвѣтственно большее количество HF .

Поэтому жидкость, получаемая при выпариваніи крѣпкихъ растворовъ H_2SiF_6 , обладаетъ способностью растворять SiO_2 , вслѣдствіе содержанія въ ней свободнаго HF . Съ другой стороны, при выпариваніи слабыхъ растворовъ кремнефтористоводородной кислоты выдѣляется SiO_2aq , такъ какъ подобные растворы содержатъ избытокъ фтористаго кремнія, разлагаемаго водою по указанному выше уравненію.

Для того, чтобы показать разложеніе фтористаго кремнія водою, обыкновенно въ колбѣ (рис. 59) получаютъ обычнымъ способомъ фтористый кремній и отводятъ его че-

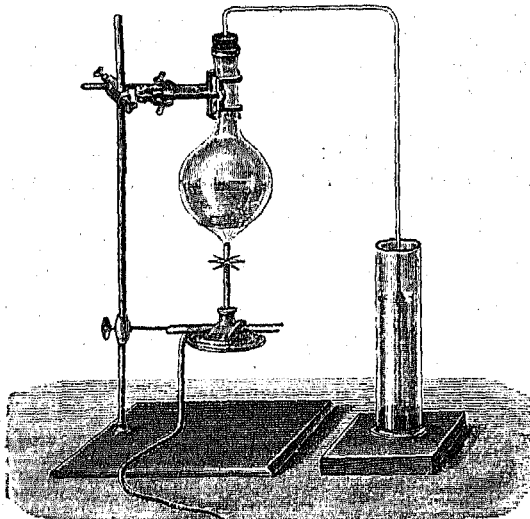


Рис. 59. Полученіе кремнефтористоводородной кислоты.

резъ дважды согнутую стеклянную трубку въ цилиндръ съ водою и небольшимъ количествомъ ртути, въ которую погружаютъ отверстие отводной трубки. Каждый пузырекъ газа, выходящій изъ ртути въ воду, образуетъ въ ней осадокъ SiO_2aq . Если бы стеклянная трубка была погружена не въ ртуть, но непосредственно въ воду, она скорѣе засорилась бы выдѣляющейся кремнекислотой

Растворъ кремнефтористоводородной кислоты имѣетъ кис-

лую реакцію; она растворяетъ металлы съ выдѣленіемъ водорода и обладаетъ всеми свойствами кислоты. Для нея извѣстенъ твердый гидратъ $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{aq}$, плавящійся при 19° ; онъ образуется при пропусканіи фтористаго кремнія въ крѣпкій водный растворъ фтористоводородной кислоты. Большая часть солей кремнефтористоводородной кислоты растворимы въ водѣ; калиевая соль трудно растворима, баріевая нерастворима въ водѣ.

Кремнефтористоводородная кислота прибавляется къ гипсу при гипсовых отливкахъ (причемъ вѣроятно отчасти образуется фтористый кальцій CaF_2), и примѣняется въ аналитической химіи.

Кислородныя соединенія кремнія.

194. Извѣстно только одно кислородное соединеніе кремнія, кремневый ангидридъ или кремнеземъ SiO_2 .

Кремневый ангидридъ SiO_2 .

Кремневый ангидридъ весьма распространенъ въ природѣ въ различныхъ видоизмѣненіяхъ; въ кристаллическомъ состояніи онъ встрѣчается въ видѣ горнаго хрустала, кварца (окрашенный въ буровато-коричневый цвѣтъ, онъ называется дымчатымъ кварцемъ или дымчатымъ топазомъ), аметиста (лучшіе сорта его относятся къ драгоценнымъ камнямъ), тридимита, оникса и др.; песокъ большей частью состоитъ изъ кремневаго ангидрида; сюда же относятся песчанникъ и яшма, съ раковистымъ изломомъ, окрашенная окисью желѣза въ красный цвѣтъ. Аморфныя разновидности содержатъ воду, или безводны; къ первымъ принадлежатъ опалъ, ко вторымъ агатъ и кремль.

Искусственно кремнеземъ получается въ видѣ аморфнаго бѣлаго порошка при нагреваніи кремневой кислоты.

Физическія свойства. Кристаллическій кремнеземъ очень твердъ, нерастворимъ въ водѣ, удѣльнаго вѣса 2.6, плавится съ трудомъ; размягчается въ пламени гремучаго газа, и переходитъ въ стекловидное видоизмѣненіе. Такой кремнеземъ при сильномъ нагреваніи вытягивается въ очень тонкія нити, очень крѣпкія и весьма правильно скручивающіяся, вслѣдствіе чего онъ часто примѣняются въ физическихъ приборахъ для подвѣшиванія магнитовъ и т. п. Въ электрической печи кремнеземъ можетъ быть нагрѣтъ до кипѣнія; пары его сгущаются въ такомъ случаѣ въ видѣ хлопьевъ, напоминающихъ по виду шерсть. Послѣ плавленія кварцъ обладаетъ очень малымъ коэффициентомъ расширенія (около $\frac{1}{17}$ коэффициента расширенія платины); вслѣдствіе этого посуда, приготовленная изъ сплавленнаго кварца, легко выдерживаетъ рѣзкія перемены температуры; кварцевые сосуды можно, напр., раскалить, и затѣмъ сразу погрузить въ холодную воду. Въ послѣднее время входитъ въ употребленіе кварцевая химическая посуда, приго-

товляемая изъ его стекловиднаго видоизмѣненія; такіе сосуды легко выдерживаютъ высокую температуру, но окислы металловъ на нихъ дѣйствуютъ.

Химическія свойства. На SiO_2 , особенно на кристаллическія его видоизмѣненія, кислоты, за исключеніемъ фтористоводородной кислоты (193), дѣйствуютъ очень слабо. Кремневый ангидридъ растворяется въ сплавленныхъ щелочахъ съ образованіемъ щелочныхъ силикатовъ. Въ электрической печи онъ возстановляется углемъ, съ образованіемъ карборунда (178). Легко также возстановляется магніемъ при прокалываніи (190).

Кремневая кислота.

195. При дѣйствіи на растворъ кремнекаліевой или кремненатріевой соли (растворимое натріевое стекло) соляной кислоты полу-

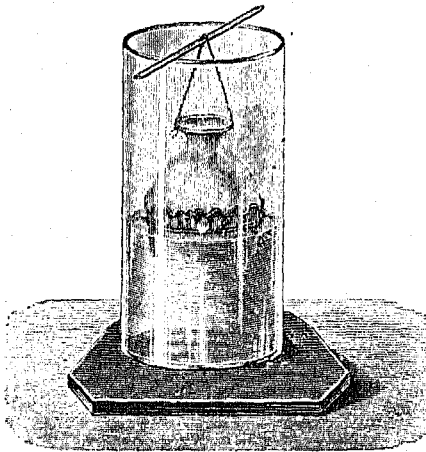


Рис. 60. Діализаторъ.

чается объемистый желатинообразный осадокъ, состоящій изъ кремнекислоты, общей формулы SiO_2aq . Послѣ промыванія водою и высушиванія онъ превращается въ аморфный, мелкій, бѣлый порошокъ, приближительнаго состава H_2SiO_3 . Свѣжеосажденная кремнекислота мало растворима въ водѣ и нѣсколько болѣе растворима въ слабой соляной кислотѣ. Если поэтому прибавить къ избытку соляной кислоты растворъ натріеваго стекла, кремне-

кислота остается въ растворѣ; для отдѣленія отъ образующагося одновременно хлористаго натрія растворъ помѣщаютъ въ низкій цилиндръ или въ колбу безъ дна (рис. 60), обвязанную снизу пергаментной бумагой или пузыремъ. Колбу помѣщаютъ въ болѣе широкій сосудъ съ водою, въ которомъ воду можно постоянно мѣнять. Поваренная соль проходитъ черезъ пергаментную бумагу, въ наружную воду, кремнекислота черезъ пергаментную бумагу не проходитъ. Это явленіе называется діализомъ, самый приборъ—діализаторомъ. *Грагамъ* нашелъ, что кристаллическія вещества (кристаллоиды)

обладають способностью проходить через подобныя перепонки, различныя же некристаллическія вещества, которыя онъ назвалъ коллоидами—не проходятъ. Къ коллоидамъ относятся клей, различные виды каучука, желатина, яичный бѣлокъ и многія другія аморфныя вещества, встрѣчающіяся въ животномъ и растительномъ царствѣ. Для отдѣленія ихъ отъ неорганическихъ веществъ и пользуются діализомъ.

Чистый растворъ кремнекислоты (коллоидный растворъ) получается только при діализѣ въ теченіе 5—6 недѣль; въ такомъ случаѣ онъ содержитъ лишь небольшое количество кремнекислоты, такъ какъ часть ея все же медленно проходитъ черезъ перепонку. Растворъ можно сгустить осторожнымъ выпариваніемъ; когда содержаніе кислоты достигнетъ приблизительно $1\frac{1}{2}\%$, растворъ застываетъ (свертывается); прибавляя немного щелочи или соляной кислоты, можно получать болѣе крѣпкіе растворы (до 12%) кремневой кислоты.

Коллоидные растворы представляютъ и нѣкоторыя другія особенности. При выпариваніи они не кристаллизуются, но образуютъ аморфную желатинообразную массу, не растворяющуюся послѣ этого нагрѣло въ водѣ. При опредѣленіи повышенія температуры кипѣнія или пониженія температуры замерзанія коллоиднаго раствора, получаются почти тѣ же числа, какъ для чистаго растворителя, изъ чего слѣдуетъ заключить, что молекулярный вѣсъ чрезвычайно великъ или что коллоидный растворъ не представляетъ собою раствора въ полномъ смыслѣ этого слова, но что онъ заключаетъ въ себѣ лишь механически взмученныя мельчайшія частицы твердаго вещества. Последнее обстоятельство подтверждается и другими явленіями: если черезъ жидкость, безусловно обладающую такими свойствами, напр., воду со взмученной въ ней глиною или съ нѣсколькими каплями молока, пропустить пучекъ свѣтовыхъ лучей, то свѣтлой является только та часть жидкости, черезъ которую проходятъ лучи, и эти прошедшіе лучи оказываются поляризованными. Подобный же коллоидный растворъ можно получить, пропуская сѣроводородъ въ растворъ мышьяковистой кислоты; что образующаяся при этомъ желтая жидкость, дѣйствительно, представляетъ собою коллоидный растворъ сѣрнистаго мышьяка, можно доказать тѣмъ, что отъ прибавленія соляной кислоты или раствора соли, сѣрнистый мышьякъ выдѣляется въ видѣ осадка. Выдѣлившаяся изъ коллоиднаго рас-

творя кремнекислота медленно высыхает на воздухѣ, съ образованіемъ бѣлаго аморфнаго порошка, содержащаго еще значительное количество воды, которая можетъ быть выдѣлена въ эксикаторѣ надъ сѣрной кислотой.

Аморфные желатинные осадки, подобные кремнекислотѣ, известны и для другихъ соединений; ихъ называютъ гидрогелями ⁴⁾. Свѣже осажденные и высушенные на пористой глиняной пластинкѣ, они содержатъ еще значительное количество воды, которую теряютъ въ эксикаторѣ съ постоянной скоростью (т. е. въ единицу времени одинаковое количество), упругость пара во время ихъ высыхания вначалѣ не отличается замѣтно отъ упругости пара чистой воды. Но дойдя до опредѣленнаго содержанія воды, какъ упругость пара, такъ и скорость выдѣленія воды начинаютъ уменьшаться, впрочемъ съ такой правильностью, что кривая, получаемая при нанесеніи на оси абсциссъ состава гидрогеля, а на оси ординатъ его упругости пара, не даетъ никакихъ перегибовъ.

При потерѣ гидрогелемъ воды, происходитъ измѣненіе и его молекулярнаго строенія; хотя во влажномъ воздухѣ отъ снова поглощаетъ воду, но упругость пара вновь поглощенной воды больше упругости пара гидрогеля съ тѣмъ же содержаніемъ воды во время ея выдѣленія, такъ что вода въ первомъ случаѣ, т. е. при обратномъ поглощеніи, удерживается менѣе прочно. Другая особенность гидрогелей та, что при поглощеніи гидрогелями щелочей и солей изъ растворовъ, концентрація ихъ въ гидрогель дѣлается больше, чѣмъ она была въ первоначальномъ растворѣ. Эта поглощительная способность уменьшается по мѣрѣ измѣненія строенія гидрогеля отъ храненія надъ водою или при высушиваніи.

Такъ какъ четыреххлористый кремній SiCl_4 разлагается водою съ образованіемъ кремнекислоты, подобно тому какъ PCl_5 переходитъ отъ дѣйствія воды въ фосфорную кислоту (145), соединеніе $\text{Si}(\text{OH})_4$ —считаютъ полнымъ гидратомъ и выводятъ изъ него формулы другихъ видовъ кремнекислоты съ меньшимъ содержаніемъ воды, выражая ихъ общей формулой $m\text{Si}(\text{OH})_4 - n\text{H}_2\text{O}$.

Эти поликремневья кислоты до сихъ поръ въ свободномъ состояніи не выдѣлены, хотя известны для нихъ различныя простые и двойныя соли, встрѣчающіяся въ природѣ въ видѣ минераловъ.

Характерна аналогія въ свойствахъ углерода и кремнія: способность углерода соединяться съ другими углеродными атомами является основой созданія и жизни органическаго міра; сходный съ углеродомъ, и также четырехатомный кремній характеризуется

⁴⁾ Въ растворенномъ состояніи имъ дается названіе „гидрозоли“.

аналогичною способностью взаимнаго соединенія своихъ атомовъ съ образованіемъ сложныхъ силикатовъ, являющихся главною составною частью минеральнаго царства.

Кремненатріевая и кремнекаліевая соли растворимы въ водѣ, соли остальныхъ металловъ въ водѣ нерастворимы, какъ и большая часть двойныхъ силикатовъ щелочныхъ металловъ съ другими металлами.

Въ почвѣ встрѣчаются водные силикаты извести и глинозема. При дѣйствіи на нихъ солей щелочныхъ металловъ происходитъ двойное разложеніе, напр., съ образованіемъ съ одной стороны нерастворимаго силиката глинозема и калия, съ другой стороны хлористаго кальція, извлекаемаго почвенною водою. Это явленіе извѣстно подъ названіемъ поглотительной способности почвы и имѣетъ большое значеніе при опредѣленіи достоинства почвы. Благодаря поглотительной способности въ почвѣ удерживается калий, вводимый въ нее въ видѣ калиевыхъ солей, тогда какъ въ противномъ случаѣ эти важныя для растений питательныя вещества вслѣдствіе ихъ растворимости, быстро вымывались бы изъ почвы дождевой водою.

Подобнымъ же образомъ поглощаются почвой растворимыя соли фосфорной кислоты, —содержащаяся въ почвѣ извести, образуетъ нерастворимыя трехметалльныя и двуметалльныя фосфорнокальціевыя соли; поглощеніе фосфорной кислоты можетъ до извѣстной степени зависѣть и отъ содержанія въ почвѣ основныхъ известковыхъ силикатовъ.

Соединенія кремнія съ другими элементами.

196. Сѣрнистый кремній SiS_2 получается при пропусканіи паровъ сѣроуглерода при температурѣ каленія черезъ смѣсь угли и SiO_2 ; образуетъ длинныя иглы съ шелковистымъ блескомъ, разлагаемая водою на SiO_2 и сѣроводородъ.

Азотистый кремній Si_2N_3 —бѣлое аморфное вещество, получаемое при нагреваніи кремнія въ атмосферѣ азота (о кремнистыхъ металлахъ см. 190).

Германій.

197. Германій встрѣчается въ природѣ очень рѣдко. Онъ найденъ *Винклеромъ* въ Саксоніи въ минералѣ, содержащемъ серебро, аргопродитѣ. $\text{GeS}_2 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$. Изъ этого минерала германій получается при прокалываніи его съ водородомъ или углемъ. Онъ образуетъ сѣрватобѣлые октаэдры съ металлическимъ блескомъ, удѣльнаго вѣса 5.469 при 20°; плавится при 900°. При обыкновенной температурѣ на воздухѣ не окисляется; при накалываніи сторааетъ съ образованіемъ бѣлыхъ паровъ окисл германія GeO_2 . Въ соляной кислотѣ германій такъ-же нерастворимъ, какъ и кремній; азотная кислота окисляетъ его, подобно олову, въ гидратъ окисл. Германій растворяется въ сплавленныхъ щелочахъ. Не окрашиваетъ пламени буизеновской горѣлки,

но дать спектръ при индукціонныхъ искрахъ (263). Известны два ряда соединений этого элемента, отвѣчающіе двумъ степенямъ окисленія GeO и GeO_2 ; высшія соединения при окисленіи очень легко переходятъ въ окисныя соединения (германіевая кислота). Водородистыя соединения германіи неустойчивы.

Изъ галогенныхъ соединений двухлористый или просто хлористый германій GeCl_2 мало известенъ; четырехлористый или хлорный германій GeCl_4 получается непосредственно изъ элементовъ; мелкій порошокъ германія загорается въ газообразномъ хлорѣ. Онъ представляетъ собою мало подвижную, дымящую на воздухѣ жидкость, кипящую при 87° . Водой разлагается съ образованіемъ Ge(OH)_4 .

Фтористый германій GeF_4 —газъ, разлагаемый водою, подобно SiF_4 , съ образованіемъ германіевофтористоводородной кислоты H_2GeF_6 ; калиевая соль ея мало растворима въ водѣ.

Кислородныя соединения германія.

Закись германія, GeO , получается при нагреваніи гидрата закиси въ видѣ черновато-сѣраго порошка. Ge(OH)_2 образуется при осажденіи раствора хлористаго германія ѣдкимъ кали.

Окись германія или германіевый ангидридъ, GeO_2 , получается при нагреваніи гидрата окиси германія, при прокалываніи германія или его сѣрнистаго соединения, или же при обработкѣ германія азотной кислотой. Окись германія представляетъ собою бѣлый порошокъ, удѣльнаго вѣса 4.703 при 18° , не разлагающійся при накалываніи. Въ водѣ трудно растворима (1 вѣс. часть въ 95 вѣс. частяхъ воды при 100°), сообщаетъ ей кислую реакцію. Гидратъ окиси или германіевая кислота обладаетъ исключительно кислотнымъ характеромъ, такъ какъ образуетъ соли только съ основаніями; растворяется въ расплавленныхъ углекислыхъ щелочахъ, нерастворима въ кислотахъ.

Сѣрнистыя соединения германія.

Односѣрнистый германій, GeS , получается при нагреваніи двухсѣрнистаго германія въ струѣ водорода, поэтому можетъ быть непосредственно полученъ изъ арсеноидита. Возгоняется въ видѣ тонкихъ пластинокъ, съ металлическимъ блескомъ, сѣровато-чернаго цвѣта въ отраженномъ свѣтѣ, и желтовато-краснаго цвѣта въ проходящемъ свѣтѣ.

Двусѣрнистый германій, GeS_2 , получается въ видѣ бѣлаго осадка при пропусканіи сѣроводорода въ растворъ GeO_2 въ избыткѣ хлорной соляной кислоты; во влажномъ воздухѣ разлагается съ выдѣленіемъ H_2S . Въ щелочахъ и растворахъ сѣрнистыхъ щелочныхъ металловъ растворяется съ образованіемъ сульфосолей. О германіи ср. 218.

Олово.

198. Олово принадлежитъ къ числу металловъ, не особенно распространенныхъ въ природѣ, хотя въ нѣкоторыхъ мѣстахъ и

встрѣчается въ большихъ залежахъ. Въ Европѣ добывается главнымъ образомъ въ Корваллисѣ, откуда его вывозили еще финніяне. Самыя богатяя мѣсторожденія олова находятся на группѣ острововъ, лежащихъ къ востоку отъ Суматры (Банка, Билитонъ, Сигкенъ и др.), затѣмъ олово встрѣчается въ Саксоніи, въ Финляндіи (Шиткаранта) и др. мѣстахъ. Главная руда олова—оловянный камень (касситеритъ) SnO_2 ; онъ образуетъ кристаллы квадратной системы, окрашенные обыкновенно примѣсью желѣза въ бурый или черный цвѣтъ. Для полученія металлическаго олова руду предварительно обжигаютъ для удаленія сѣры и мышьяка, и затѣмъ возстановляютъ углемъ. Полученное сырое олово для очищенія переплавляютъ при низкой температурѣ и сливаютъ съ болѣе высоко плавящагося сплава олова съ желѣзомъ и мышьякомъ; затѣмъ его еще разъ переплавляютъ при помѣшиваніи деревянными шестами, для возстановленія остающейся въ немъ окиси олова. Въ Банкѣ олово получается почти химически чистое.

Физическія свойства. Олово серебристобѣлаго цвѣта, плавится при 232.7° и улетучивается между 1450 и 1600° . Удѣльный вѣсъ его 7.293 при 13° . Оно обладаетъ кристаллическимъ сложеніемъ, проявляющимся особенно ясно при смачиваніи олова соляной кислотой въ видѣ различныхъ фигуръ и узоровъ на его поверхности (моаре). При сгибаніи оловянныхъ прутьевъ слышенъ своеобразный трескъ, вѣроятно вслѣдствіе тренія кристаллическихъ частицъ олова одна о другую. Олово очень тягуче; при обыкновенной температурѣ оно легко прокатывается въ тонкіе листы (оловянная фольга или станиоль); при 100° вытягивается въ проволоку. При низкой температурѣ и при дѣйствіи спиртового раствора пинкзальта (201) олово нацѣло переходитъ въ другое аллотропическое видоизмѣненіе, въ сѣрое олово, съ меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ, равнымъ 5.8. При температурѣ выше 20° сѣрое олово переходитъ обратно въ обыкновенное олово, которое въ свою очередь при соприкосновеніи при обыкновенной температурѣ (ниже $+20^\circ$) съ сѣрымъ оловомъ, очень медленно переходитъ въ сѣрое видоизмѣненіе, распадаясь въ порошокъ, вѣроятно вслѣдствіе увеличенія объема при этомъ переходѣ. Безъ соприкосновенія съ сѣрымъ оловомъ такое превращеніе бѣлаго олова при обычныхъ температурахъ не происходитъ, или требуетъ, можетъ быть, нѣсколькихъ столѣтій. Очевидно, температура въ 20° составляетъ переходную температуру для обоихъ этихъ видоизмѣ-

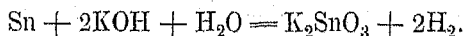
ней и, слѣдовательно, все дѣльное олово, за исключеніемъ жаркихъ лѣтнихъ дней, постоянно находится въ метаустойчивомъ состояніи (237). Причина, почему олово, даже въ соприкосновеніи съ сѣрымъ видоизмѣненіемъ, очень медленно переходитъ въ него при обыкновенной температурѣ, заключается въ томъ, что скорости превращеній вблизи переходной точки вообще очень малы и увеличиваются по мѣрѣ удаленія отъ нея. При пониженіи температуры скорость эта очень мало увеличивается вслѣдствіе общаго для всѣхъ реакцій уменьшенія скорости съ пониженіемъ температуры. Во многихъ подобныхъ случаяхъ наблюдается максимумъ скорости перехода; для олова онъ имѣется при—48°; ниже этой температуры скорость превращенія опять замедляется.

Обыкновенное олово кристаллизуется въ тетрагональной системѣ; кромѣ сѣраго видоизмѣненія существуетъ еще третье, принадлежащее къ ромбической системѣ. Переходная точка отъ тетрагональнаго видоизмѣненія къ ромбическому (\rightleftharpoons) отвѣчаетъ приблизительно 170°.

Положеніе этой точки найдено путемъ измѣренія скорости истечения металла подъ повышеннымъ давленіемъ. Для этой цѣли твердый металл помѣщаютъ въ цилиндръ съ отверстіемъ внизу и измѣряютъ количество металла, которое при постоянномъ давленіи истекаетъ въ единицу времени. Въ общемъ найдено, что для другихъ металловъ количество истекающаго металла сильно растетъ съ повышеніемъ температуры. Для олова же наблюдается значительное уменьшеніе при 200°.

Около 200° олово также становится настолько хрупкимъ, что его можно толочь въ ступкѣ; это объясняется, повидимому, существованіемъ при этой температурѣ третьяго аллотропическаго видоизмѣненія.

Химическія свойства. Олово при обыкновенной температурѣ на воздухѣ не измѣняется, и только при сильномъ накаливаніи сгораетъ съ интенсивнымъ бѣлымъ свѣтомъ въ окись олова SnO₂. Въ соляной кислотѣ оно растворяется съ образованіемъ хлористаго олова SnCl₂ и выдѣленіемъ водорода. Азотная кислота окисляетъ олово (201). Кипящій растворъ ѣдкаго кали или ѣдкаго натра превращаетъ олово въ оловяннокалиевую или оловяннонатріевую соль съ выдѣленіемъ водорода:



Слабыя кислоты (уксусная) и слабыя растворы щелочей на олово не дѣйствуютъ.

199. Примѣненіе олова. Благодаря своей неокисляемости олово применяется для покрытія другихъ металловъ; въ видѣ тонкаго, поверхностнаго слоя оно предохраняетъ ихъ отъ окисленія, или дѣйствія кислотъ и солей. Слоемъ олова покрываютъ, напр., мѣдную кухонную посуду, самовары и т. п. Такое покрытие оловомъ носитъ названіе луженія. Передъ луженіемъ поверхность тщательно очищаютъ отъ окисловъ и затѣмъ натираютъ расплавленнымъ оловомъ. Слоемъ олова покрываютъ также желѣзные листы, и получаютъ такимъ образомъ бѣлую жечь. Для этого желѣзные листы тщательно очищаютъ отъ окисловъ, обрабатывая ихъ слабой соляной или сѣрной кислотами, и затѣмъ погружаютъ въ расплавленное олово.

Олово применяется также въ большихъ количествахъ въ видѣ сплавовъ. Припой состоитъ изъ олова и свинца (въ отношеніи 2:1, 1:1 или 1:2); онъ тверже каждой изъ его составныхъ частей, но плавится гораздо легче. Съ мѣдью олово образуетъ бронзу, составъ которой мѣняется въ зависимости отъ ея назначенія. Въ настоящее время бронза содержитъ обыкновенно небольшія количества свинца и цинка. Бронза тверда, легко подвергается механической обработкѣ и въ сплавленномъ видѣ представляетъ собою подвижную жидкость, чѣмъ и обусловливается ея примѣненіе для литейныхъ работъ. Пушечная бронза содержитъ 90% мѣди и 10% олова; колокольная бронза содержитъ 20—25% олова и 80—75% мѣди; фосфористая бронза получается сплавленіемъ мѣди съ фосфористымъ оловомъ (202); въ видѣ совершенно однородной массы, содержащей 0.25—2.5% фосфора и 5—15% олова, фосфористая бронза отличается большой твердостью и прочностью, почему и служитъ для приготовленія различныхъ частей машинъ (подшипниковъ и т. п.). Кремнистая бронза содержитъ вмѣсто фосфора кремній, очень прочна и хорошо проводитъ электрическій токъ, почему и служитъ для приготовленія телефонной проволоки. Оловянная амальгама служитъ для приготовленія зеркалъ.

Соединенія олова.

Олово образуетъ двѣ степени окисленія: закись олова SnO и окись олова или оловянный ангидридъ SnO_2 ; этимъ двумя кислороднымъ соединеніямъ отвѣчаютъ соединенія олова съ другими элементами.

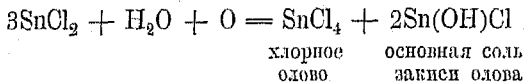
Закисныя соединенія олова.

200. Хлористое олово SnCl_2 получается при раствореніи олова въ соляной кислотѣ:



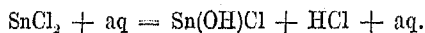
Кристаллизуется съ двумя молекулами воды, выдѣляющейся при 100° . Очень легко растворяется въ водѣ (при обыкновенной температурѣ 1 ч. соли въ 0.37 ч. воды). Безводное хлористое олово бѣлаго цвѣта, прозрачно, плавится при 250° и кипитъ при 606° . Нѣсколько выше температуры кипѣнія плотность пара отвѣчаетъ формулѣ Sn_2Cl_4 , выше 900° формулѣ SnCl_2 .

Водный растворъ хлористаго олова обладаетъ восстановительными свойствами. Онъ поглощаетъ кислородъ воздуха, причемъ, если растворъ не слишкомъ кислый, отчасти образуется вмѣстѣ съ хлорнымъ оловомъ основная закисная соль (бѣлый осадокъ).



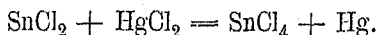
Въ сильно кисломъ растворѣ при окисленіи образуется хлорное олово SnCl_4 .

Та же основная соль закиси олова образуется при гидролитическомъ разложеніи слабого нейтральнаго раствора хлористаго олова:



Восстановительно хлористое олово дѣйствуетъ на марганцово-калиевую соль, двуххромокалиевую соль, хлорную мѣдь, хлорную ртуть и т. д.; всѣ эти соединенія въ кисломъ растворѣ переходятъ въ низшія степени окисленія.

Слѣдуетъ замѣтить, что съ точки зрѣнія теоріи іоновъ, реакціи окисленія часто сводятся къ увеличенію положительнаго заряда іона, восстановление производитъ обратный эффектъ. Разсмотримъ, напр., реакцію между хлористымъ оловомъ и хлорной ртутью, выражаемую уравненіемъ:



Хлористое олово въ этомъ случаѣ окисляется въ хлорное олово, хлорная ртуть восстанавливается до металлической ртути. Въ іонахъ это можно выразить уравненіемъ:

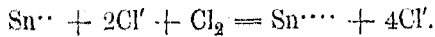


т. е. электрической зарядъ іона ртути переходитъ къ двуатомному іону олова, превращая его въ четырехатомный іонъ окиснаго олова.

Далѣе, примѣромъ можетъ служить дѣйствіе хлора на хлористое олово, которое хлоромъ окисляется въ хлорное олово:



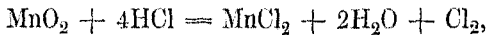
или въ іонахъ:



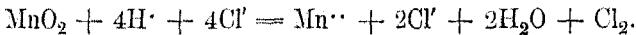
При этомъ іонъ олова получаетъ два новыхъ положительныхъ заряда, вслѣдствіе чего два атома хлора переходятъ въ состояніе іоновъ, получая два отрицательныхъ заряда, отвѣчающихъ двумъ положительнымъ зарядамъ, перенесеннымъ къ олову.

Такъ какъ хлорное олово SnCl_4 очень мало іонировано, то іоны $\text{Sn}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ и $4\text{Cl}'$ соединяются между собою въ неіонированныя молекулы SnCl_4 (201).

При полученіи хлора, хлористый водородъ окисляется перекисью марганца:



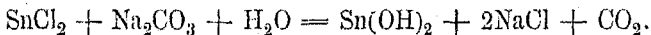
или въ іонахъ:



Такимъ образомъ половина положительнаго заряда четырехъ іоновъ водорода (4H^{\cdot}) переносится на марганецъ, вторая половина идетъ на разряженіе двухъ іоновъ хлора, т. е. нейтрализуетъ ихъ отрицательныя заряды, съ образованіемъ неіонированныхъ молекулъ хлора.

Извѣстны различныя двойныя соли хлористаго олова, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ и др.

Гидратъ закиси олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$ получается въ видѣ осадка при дѣйствіи угленатріевой соли на растворъ хлористаго олова:

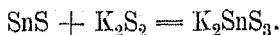


Гидратъ закиси олова нерастворимъ въ аммиакѣ, но растворяется въ щелочахъ; при кипяченіи этого раствора осаждается металлическое олово и образуется оловяннокаліевая соль K_2SnO_3 . Гидратъ закиси олова растворимъ также въ кислотахъ, т. е. онъ обладаетъ одновременно основнымъ и кислотнымъ характеромъ. Такіе окислы могутъ съ одной стороны давать іоны гидроксила ($\text{Sn}^{\cdot\cdot} + 2\text{OH}^{\cdot}$), съ другой стороны іоны водорода ($\text{SnO}_2^{\cdot\cdot} + 2\text{H}^{\cdot}$), и называются промежуточными (амфотерными) окислами.

Закись олова образуется при нагревании гидрата закиси въ струѣ углекислоты и представляет собою буроваточерный порошокъ, на воздухѣ загорающійся и переходящій въ окись олова SnO_2 .

Кромѣ хлористаго олова извѣстны и другія соли закиси олова; напр., сѣрнооловянная соль закиси олова получается при раствореніи гидрата закиси или металлическаго олова въ разбавленной сѣрной кислотѣ; она легко переходитъ въ основную соль.

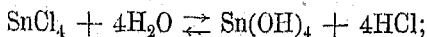
Односѣрнистое или сѣрнистое олово SnS получается при пропускании сѣроводорода въ растворъ солей закиси олова и представляет собою аморфный бурый осадокъ, нерастворимый въ сѣрнистомъ калии K_2S . При дѣйствіи многосѣрнистаго аммонія или многосѣрнистаго калия K_2S_x ($x =$ отъ 2 до 5), оно растворяется съ образованіемъ сульфоловяннокалиевой соли:



SnS получается также при сплавленіи олова съ сѣрой, въ видѣ синеватосѣрой кристаллической массы.

Окисныя соединенія олова.

201. Хлорное олово (четыреххлористое олово) SnCl_4 было получено еще въ 1605 г. и названо по имени химика, открывшаго это соединеніе, *Spiritus fumans Libavii*. Получается при дѣйствіи хлора на металлическое олово или на хлористое олово, и представляет собою жидкость, сильно дымящую на воздухѣ, кипящую при 113.9° , удѣльнаго вѣса 2.234 при 15° . При дѣйствіи небольшого количества воды или во влажномъ воздухѣ оно переходитъ въ полутвердую кристаллическую массу состава $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, такъ называемое оловянное масло. Свѣжеприготовленный растворъ хлорнаго олова очень слабо проводитъ электрической токъ; электропроводность медленно увеличивается при обыкновенной температурѣ, быстрѣе при нагреваніи, и черезъ нѣсколько дней достигаетъ максимума, болѣе высокаго при разбавленныхъ растворахъ, чѣмъ при крѣпкихъ. Объясняется это явленіе тѣмъ, что молекулы SnCl_4 въ растворахъ очень мало іонированы, и разлагаются водою по уравненію:



увеличеніе электропроводности обуславливается образованіемъ соляной кислоты. Полученный растворъ, кромѣ соляной кислоты,

содержитъ гидратъ окиси олова въ коллоидномъ состояніи. Такимъ образомъ вода разлагаетъ хлорное олово на основной гидратъ и свободную кислоту. Въ дальнѣйшемъ изложеніи мы встрѣтимся еще съ другими примѣрами такого разложенія водою, называемаго гидролизомъ. (см. 239).

Хлорное олово образуетъ хорошо кристаллизующіяся двойныя соли съ галогенными соединеніями щелочныхъ металловъ и аммонія, напр., $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$; послѣдняя извѣстна подъ названіемъ pinkзальтъ (такъ какъ она окрашена въ слабо розовый цвѣтъ, но англійски pink) и примѣняется въ красильномъ дѣлѣ въ качествѣ протрава. Хлорное олово образуетъ также съ галогенными соединеніями металлоидовъ кристаллическія двойныя соединенія, напр., $\text{SnCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$; $\text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$; $\text{SnCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$ и т. п. Съ соляной кислотой оно образуетъ соединеніе состава $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{aq}$, кристаллически-листоватого строенія, плавящееся при 90°.

Фторное олово, SnF_4 , неизвѣстно, но извѣстно его двойное соединеніе K_2SnF_6 , отнѣчающее кремнефтористому калию; соли оловяннофтористоводородной кислоты изоморфны съ соответственными соединеніями кремнія.

Окись олова или оловянный ангидридъ, SnO_2 , можетъ быть получена синтетически, прокаливаніемъ олова на воздухѣ; аморфный бѣлый порошокъ, нерастворимый въ кислотахъ и растворахъ щелочей; въ сплавленныхъ щелочахъ растворяется съ образованіемъ солей оловянной кислоты.

Оловянная и метаоловянная кислоты. Гидраты, отнѣчающіе SnO_2 , имѣютъ очень слабо выраженные основныя свойства; наоборотъ, въ нихъ преобладаютъ кислотныя свойства. Нормальный гидратъ $\text{Sn}(\text{OH})_4$ неизвѣстенъ; извѣстенъ гидратъ эмпирическаго состава $\text{H}_2\text{SnO}_3 = \text{Sn}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{O}$, отнѣчающій углекислотѣ H_2CO_3 . Это соединеніе существуетъ въ двухъ видоизмѣненіяхъ, отличающихся какъ въ химическомъ, такъ и въ физическомъ отношеніяхъ; ихъ называютъ оловянной и метаоловянной кислотами.

Оловянная кислота осаждается при прибавленіи амміака къ водному раствору хлорнаго олова, или при прибавленіи соляной кислоты къ раствору оловяннокаліевой соли. Получаемый осадокъ имѣетъ во влажномъ состояніи кислую реакцію, растворяется въ крѣпкихъ соляной и сѣрной кислотахъ и въ щелочахъ, и постепенно переходитъ въ метаоловянную кислоту.

Метаоловянная кислота получается обыкновенно обработкою олова крѣпкой азотной кислотой, въ видѣ тяжелаго бѣлаго по-

роника; реакція идетъ бурно. Метаоловянная кислота нерастворима въ ѣдкомъ натрѣ, но соединяется съ нимъ съ образованіемъ метаоловяннонатріевой соли, которая, хотя и съ трудомъ, растворяется въ водѣ, но нерастворима въ щелочи. При кипяченіи съ соляной кислотой метаоловянная кислота переходитъ въ хлорное соединеніе, нерастворимое въ кружкой соляной кислотѣ, но растворимое въ водѣ. Въ полученномъ растворѣ имѣется не обыкновенное хлорное олово, но его видоизмѣненіе, метаклорное олово, того же состава SnCl_4 . Оно отличается отъ обыкновеннаго хлорнаго олова тѣмъ, что съ растворомъ хлористаго олова даетъ желтое окрашивание; обыкновенное хлорное олово даетъ окрашивание только черезъ нѣкоторое время, послѣ перехода хлорнаго олова въ метаклорное.

Оловянная кислота и обыкновенное хлорное олово такимъ образомъ сами собою переходятъ въ метаоловянную кислоту и метаклорное олово; съ другой стороны и метаоловянная кислота можетъ быть превращена въ обыкновенную оловянную кислоту продолжительнымъ кипяченіемъ или сплавленіемъ съ ѣдкими щелочами.

Различіе между оловянной и метаоловянной кислотами установлено еще въ началѣ девятнадцатаго столѣтіи *Берцеліусомъ*; тѣмъ не менѣе до сихъ поръ не имѣется сколько нибудь удовлетворительнаго объясненія указанныхъ выше фактовъ. Такъ какъ соли метаоловянной кислоты имѣютъ очень сложный составъ, подобно полисиликатамъ (195), то, по всей вѣроятности, метаоловянная кислота является полимеромъ обыкновенной оловянной кислоты, т. е. формула ея $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x$, если формула обыкновенной оловянной кислоты H_2SnO_3 .

Изъ солей оловянной кислоты хорошо изучена натріевая соль $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, въ большихъ количествахъ примѣняемая на практикѣ въ качествѣ протравы въ красильномъ производствѣ. Получается сплавленіемъ оловяннаго камня съ ѣдкимъ натромъ и кристаллизуется въ видѣ гексагональныхъ кристалловъ, въ холодной водѣ легче растворимыхъ, чѣмъ въ горячей.

202. Двусѣрнистое олово, SnS_2 , получается въ видѣ желтаго аморфнаго осадка при пропусканіи сѣроводорода въ кислый растворъ солей окиси олова. Синтетически получается нагреваніемъ оловянной амальгамы съ сѣрой и нашатыремъ, въ золотистыхъ, блестящихъ и прозрачныхъ листочкахъ, извѣстно въ такомъ видѣ подъ названіемъ муссивнаго или сусальнаго золота, и служитъ для бронзирования картинныхъ рамъ и т. п. Двусѣрнистое олово представляетъ собою сульфогидридъ; соответственная сульфокис-

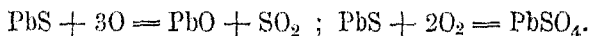
лата H_2SnS_3 въ свободномъ состояніи неизвѣстна, извѣстны только ея соли.

Сульфоловяннонатріевая соль, $Na_2SnS_3 + 2H_2O$, кристаллизуется въ безцвѣтныхъ октаэдрахъ. При дѣйствіи на нее кислота осаждается двуфтористое олово.

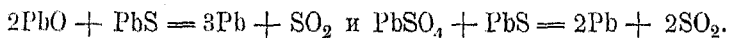
Фосфористое олово служитъ, какъ уже было указано, для полученія фосфористой бронзы. Извѣстно нѣсколько соединеній олова съ фосфоромъ; всѣ они при нагреваніи переходятъ въ соединеніе Sn_3P , грубо кристаллическую массу, плавящуюся при 170° .

Свинецъ.

203. Изъ свинцовыхъ рудъ наиболѣе важной является свинцовый блескъ PbS , встрѣчающійся въ видѣ кристалловъ правильной системы (кубовъ). Изъ другихъ рудъ можно упомянуть бѣлую свинцовую руду $PbCO_3$, красную свинцовую руду $PbCrO_4$, желтую свинцовую руду $PbMoO_4$ и др. Металлическій свинецъ получается почти исключительно изъ свинцоваго блеска. При обжиганіи онъ переходитъ частью въ окись, частью въ соль сѣрной кислоты:



Обжиганіе стараются вести такимъ образомъ, чтобы часть руды осталась въ видѣ сѣрнистаго соединенія. При дальнѣйшемъ нагреваніи неизмѣненный сѣрнистый свинецъ дѣйствуетъ на образовавшіяся кислородныя соединенія по уравненіямъ:



Физическія свойства. Свинецъ синеватосѣраго цвѣта, блеститъ въ свѣжѣмъ разрѣзѣ, мягокъ и тягучъ; на воздухѣ быстро тускнѣетъ, вслѣдствіе образованія очень тонкаго поверхностнаго слоя окиси. Удѣльный вѣсъ 11.254, плавится при 324° и перегоняется при бѣломъ каленіи.

Химическія свойства. Быстрое образованіе тонкаго слоя окиси на блестящей металлической поверхности предохраняетъ свинецъ отъ дальнѣйшаго дѣйствія воздуха; тѣмъ не менѣе свинецъ, полученный въ видѣ мелкаго порошка, осторожнымъ прокалываніемъ винносвинцовой или лимонносвинцовой солей безъ доступа воздуха, воспламеняется на воздухѣ уже при обыкновенной температурѣ (пирофорическій свинецъ). (Нѣкоторые другіе металлы

также приобретают свойство пирофоричности, если их получать аналогичнымъ образомъ въ видѣ мелкаго порошка). При сплавленіи свинецъ покрывается слоемъ красной окиси свинца; постоянно удаляя ее, можно свинецъ нацѣло окислить. Сѣрная и соляная кислоты не дѣйствуютъ на свинецъ въ кускахъ и слиткахъ, но дѣйствуютъ на свинецъ въ видѣ порошка, съ образованіемъ солей; азотная кислота легко растворяетъ свинецъ съ образованіемъ соли азотной кислоты. На свинецъ дѣйствуютъ также уксусная и нѣкоторые другія органическія кислоты. Такъ соли свинца очень ядовиты и даже въ незначительныхъ количествахъ вызываютъ опасныя хроническія отравленія, то, напр., для луженія кухонной посуды, нельзя примѣнять олово, содержащее свинецъ. Цинкъ и желѣзо выдѣляютъ изъ растворовъ солей свинца металлическій свинецъ. Если опустить цинковую палочку въ растворъ соли свинца, на ней осаждаются кристаллы свинца въ видѣ такъ называемаго свинцоваго или сатурнова дерева. Реакція происходитъ по уравненію:



т. е. цинкъ переходитъ въ состояніе іоновъ, іоны же свинца разряжаются.

Свойство нѣкоторыхъ металловъ перенимать электрической зарядъ другихъ металловъ, причемъ они сами переходятъ въ растворъ въ видѣ іоновъ, металлы же, бывшіе въ растворѣ, осаждаются въ свободномъ состояніи, теряя электрической зарядъ, объясняется гипотезой *Нерста* объ электролитической упругости растворенія металловъ. По этой гипотезѣ, каждый металлъ, находясь въ прикосновеніи съ водою или растворомъ, стремится выдѣлять въ растворъ положительныя іоны. Это выдѣленіе іоновъ продолжается до установленія равновѣсія между положительнымъ зарядомъ, получаемымъ отъ металла растворомъ, и отрицательнымъ зарядомъ, переходящимъ изъ раствора на металлъ, или другими словами, развиваются силы, которыя съ одной стороны противодействуютъ переходу металла въ состояніе іоновъ, съ другой стороны стремятся вытѣснить изъ раствора положительныя іоны, имѣющіеся уже въ немъ, и осадить на металлѣ. Электролитическая упругость растворенія различна для различныхъ металловъ; у цинка она значительно больше, чѣмъ у свинца. Кусокъ цинка, погруженный въ растворъ соли свинца, заряжается отрицательно и выдѣляетъ въ

растворъ свои іоны съ болыней энергіей, чѣмъ выдѣлялъ бы кусокъ свинца въ томъ же растворѣ. Вслѣдствіе этого іоны свинца притягиваются цинкомъ и разряжаются, т. е. происходитъ осажденіе металлическаго свинца изъ раствора, и притомъ до тѣхъ поръ, пока свинецъ не будетъ нацѣло вытѣсненъ изъ раствора цинкомъ.

Дистиллированная вода, изъ которой кипяченіемъ удаленъ растворенный въ ней воздухъ, на свинецъ вовсе не дѣйствуетъ; но при совместномъ дѣйствіи на свинецъ воздуха и воды образуется гидратъ окиси свинца, отчасти растворимый въ водѣ; угольная кислота превращаетъ его въ нерастворимую основную углесвинцовую соль.

Эти свойства свинца имѣютъ значеніе съ точки зрѣнія гигиены, такъ какъ питьевая вода проводится по свинцовымъ трубамъ, или трубамъ изъ сплавовъ, содержащихъ свинецъ (композиціонный металлъ). Содержаніе свинца въ питьевой водѣ, проходящей по такимъ трубамъ, въ значительной степени зависитъ отъ количества солей въ данной водѣ; въ общемъ можно сказать, что питьевая вода тѣмъ легче растворяетъ свинецъ, чѣмъ она бѣднѣе солями. Поэтому свинецъ легче всего растворяется въ дождевой водѣ, почти вовсе не содержащей твердыхъ солей, но содержащей въ растворѣ кислородъ, углекислоту и слѣды аммиачныхъ соединений. Свинцовые кровельные желоба, въ прежнее время весьма распространенные, нельзя поэтому ставить въ тѣхъ случаяхъ, когда дождевой водой пользуются въ качествѣ питьевой воды. Ключевая вода содержитъ болыней частью кислую углекальціевую и сѣрнокальціевую соли, вслѣдствіе чего свинцовыя трубы быстро покрываются нерастворимымъ слоемъ сѣрносвинцовой и основной углесвинцовой солей въ смѣси со средней углекальціевой солью, предохраняющихъ свинецъ отъ дальнѣйшаго растворенія.

Свинецъ находитъ болыное примѣненіе, отчасти въ видѣ сплавовъ (см. 199).

Кислородныя соединенія свинца.

204. Извѣстны слѣдующіе окислы свинца: Pb_2O , PbO , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 и PbO_2 .

Недохль свинца Pb_2O —черный порошокъ, легко переходящій при нагрѣваніи на воздухъ въ окись свинца.

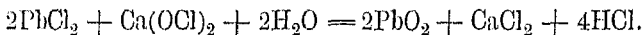
Окись свинца PbO —единственное кислородное соединеніе свинца, обладающее основными свойствами; получается непосредственнымъ синтезомъ изъ элементовъ (203). Сплавленная окись свинца застываетъ въ красноватожелтую кристаллическую массу, называемую глетомъ. При осторожномъ нагрѣваніи металлическаго

свинца, гидрата окиси свинца $Pb(OH)_2$, или азотносвинцовой соли, окись свинца получается въ видѣ аморфнаго желтаго порошка, извѣтнаго подъ названіемъ массикота. Въ водѣ онъ нѣсколько растворимъ съ образованіемъ гидрата окиси свинца, растворяется въ кипящемъ растворѣ ѣдкаго кали и кристаллизуется изъ него при охлажденіи въ видѣ ромбическихъ призмъ.

Гидратъ окиси свинца $Pb(OH)_2$ получается при осажденіи растворовъ солей свинца ѣдкою щелочью; растворяется въ избыткѣ ѣдкихъ щелочей, но нерастворимъ въ амміакѣ. При нагреваніи до 145° выдѣляетъ воду и переходитъ въ окись свинца; нѣсколько растворимъ въ водѣ, которой сообщаетъ щелочную реакцію; поглощаетъ изъ воздуха угольную кислоту.

Сурикъ Pb_3O_4 получается нагреваніемъ окиси свинца или свинцовыхъ бѣлилъ продолжительное время на воздухѣ при $300—400^\circ$. Сурикъ яркоредаго цвѣта, вслѣдствіе чего употребляется въ качествѣ краски. При слабомъ нагреваніи цвѣтъ его сначала дѣлается болѣе яркимъ, при болѣе сильномъ нагреваніи переходитъ въ фіолетовый, и наконецъ въ черный; при охлажденіи сурикъ принимаетъ первоначальный красный цвѣтъ. При дѣйствіи разбавленной азотной кислоты образуются азотносвинцовая соль и перекись свинца PbO_2 ; поэтому сурикъ можно разсматривать какъ соединеніе окиси свинца съ перекисью, состава $2PbO \cdot PbO_2$.

Перекись свинца PbO_2 можетъ быть получена изъ сурика, какъ выше указано; удобнѣе получать ее пропусканіемъ хлора въ щелочной растворъ свинцовой соли, или дѣйствіемъ солей хлорноватистой кислоты на соли свинца:



Для нейтрализованія образующейся при этой реакціи соляной кислоты прибавляется известковое молоко.

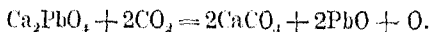
Перекись свинца представляетъ собою аморфный буроваточерный порошокъ; подобно другимъ перекисямъ обладаетъ свойствомъ легко выдѣлять кислородъ. При нагреваніи распадается на PbO и кислородъ. При нагреваніи съ сѣрной кислотой образуется сѣрносвинцовая соль $PbSO_4$ и выдѣляется кислородъ; при нагреваніи съ соляной кислотой образуется хлористый свинецъ $PbCl_2$, съ выдѣленіемъ свободнаго хлора.

Перекись свинца (подобно CO_2 и SnO_2) обладаетъ свойствами кислотнаго ангидрида; она растворяется при нагреваніи въ крѣп-

комъ растворѣ ѣдкаго кали; при охлажденіи изъ этого раствора выдѣляются кристаллы свинцовокаліевоѣ соли, состава $K_2PbO_3 + 3H_2O$ (аналогичные по составу оловяннокаліевоѣ соли); водою эта соль легко разлагается на ѣдкое кали и PbO_2 .

Если признавать перекись свинца кислотнымъ ангидридомъ, то сурникъ можно разсматривать какъ соль окиси свинца (основанія) и нормального гидрата перекиси свинца, или свинцовой кислоты состава $Pb(OH)_4$, т. е. для сурника получается формула строенія $PbO_4 \cdot Pb_2$. Подтверждается это слѣдующей реакціей: отъ прибавленія раствора окиси свинца въ ѣдкомъ кали къ раствору свинцовокаліевоѣ соли K_2PbO_3 образуется желтый осадокъ состава $Pb_3O_4 \cdot H_2O$, легко выдѣляющій воду и переходящій въ обыкновенный сурникъ. Аналогомъ сурника является и свинцовокаліевоѣ соль Ca_2PbO_4 , служащая для полученія кислорода по способу *Касснера*.

При нагреваніи смѣси глета съ углекальціевоѣ солью въ струѣ воздуха до 700° выдѣляется CO_2 , и съ поглощеніемъ кислорода изъ воздуха образуется свинцовокаліевоѣ соль, Ca_2PbO_4 ; при обработкѣ ея, приблизительно при той же температурѣ, углекислымъ газомъ, вновь образуются углекальціевоѣ соль и окисъ свинца, съ выдѣленіемъ свободного кислорода:



Реакція эта открыта *Касснеромъ* и служитъ для технического приготовленія кислорода, поступающаго въ продажу въ такихъ же желѣзныхъ бутылкахъ, какъ жидкая углекислота.

Окисель Pb_2O_3 (полугорная окисъ свинца) образуется при дѣйствіи хлориднатріевоѣ соли на растворъ окиси свинца въ ѣдкомъ кали. Его можно разсматривать какъ свинцовую соль свинцовой кислоты состава H_2PbO_3 , т. е. $Pb \cdot PbO_3$; при обработкѣ разбавленной азотной кислотой, образуется PbO_2 (т. е. ангидридъ кислоты H_2PbO_4) и азотносвинцовая соль.

Галогидрия соединенія свинца.

205. Галогидрия соединенія свинца состава PbX_2 трудно растворимы въ холодной водѣ; фтористый свинецъ въ ней почти нерастворимъ, для соединеній съ другими тремя галогенами растворимость уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса галогена.

Хлористый свинецъ $PbCl_2$ получается въ видѣ бѣлаго осадка при дѣйствіи разбавленной соляной кислоты на растворъ какой либо соли свинца; при 12.5° 1 часть его растворяется въ 135 частяхъ воды, при 100° —менѣе чѣмъ въ 30 частяхъ воды; изъ горячаго раствора онъ кристаллизуется въ видѣ бѣлыхъ иголъ или листочковъ съ шелковистымъ блескомъ. Отъ прибавленія разбав-

ленной соляной кислоты къ водному раствору хлористаго свинца также происходит осаждение $PbCl_2$, такъ какъ прибавленіе іоновъ Cl увеличиваетъ содержаніе ихъ въ растворѣ выше предѣла произведенія растворимости; наоборотъ, въ крѣпкомъ растворѣ соляной кислоты хлористый свинецъ легко растворяется, повидимому вслѣдствіе образованія соединенія хлористаго свинца съ хлористымъ водородомъ; аналогичное іодистое соединеніе состава $PbJ_2 \cdot HJ + 10H_2O$ выдѣлено въ свободномъ состояніи. Характеренъ для свинца іодистый свинецъ PbJ_2 , образующійся при осажденіи растворовъ солей свинца іодистымъ калиемъ. Онъ трудно растворимъ въ холодной водѣ, легче въ горячей; изъ раствора въ слабой уксусной кислотѣ кристаллизуется въ прекрасныхъ золотистыхъ блестяхъ.

Четыреххлористый (хлорный) свинецъ $PbCl_4$ образуется при насыщеніи хлоромъ раствора хлористаго свинца въ крѣпкой соляной кислотѣ. Нашатырь осаждаетъ изъ этого раствора лимонножелтые кристаллы состава $2NH_4Cl \cdot PbCl_4$, аналогичные по составу съ цинкзальтомъ (201).

Другія соли свинца.

206. Азотносвинцовая соль $Pb(NO_3)_2$ получается при раствореніи свинца въ разбавленной азотной кислотѣ; она безцвѣтна, кристаллизуется въ правильной системѣ и растворяется въ 8 вѣс. частяхъ воды. Разлагается при нагреваніи (122). Извѣстно нѣсколько основныхъ азотносвинцовыхъ солей.

Сѣрносвинцовая соль $PbSO_4$ въ водѣ почти нерастворима, вслѣдствіе чего образуется при осажденіи растворовъ солей свинца разбавленной сѣрной кислотой или растворимыми солями ея. Встрѣчается въ природѣ въ кристаллическомъ состояніи въ видѣ минерала, извѣстнаго подъ названіемъ свинцоваго купороса; онъ изоморфенъ съ тяжелымъ шпатомъ (сѣрнобаріевою солью). Сѣрносвинцовая соль растворима въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, поэтому сырая сѣрная кислота, получаемая при камерномъ процессѣ и сгущаемая въ свинцовыхъ камерахъ (186.3), содержитъ ее въ растворѣ.

Надсѣрносвинцовая соль $Pb(SO_4)_2$ образуется при электролизѣ крѣпкой сѣрной кислоты (удѣльнаго вѣса 1.7—1.8) со свинцовыми электродами и выдѣляется на анодѣ. До сихъ поръ ее не удалось получить безъ примѣси сѣрносвинцовой соли. Она представляетъ собою бѣлую зернистую массу, разлагается водою на

сѣрную кислоту и перекись свинца и обладаетъ энергичными окислительными свойствами.

Углесвинцовая соль $PbCO_3$ образуется при обработкѣ раствора азотносвинцовой соли растворомъ углесаммоніевой соли.

Свинцовыя бѣла, основная углесвинцовая соль, примѣняется въ качествѣ весьма употребительной бѣлой краски; недостатокъ ихъ заключается въ томъ, что отъ дѣйствія сѣроводорода (изъ канализаціонныхъ трубъ и т. п.) они чернѣютъ. Кроме того они ядовиты, какъ и всѣ соли свинца. Главнымъ достоинствомъ ихъ является отличная покровная способность, превосходящая покровную способность цинковыхъ и баритовыхъ бѣлилъ и другихъ бѣлилъ безвредныхъ красокъ.

Свинцовыя бѣла приготовляются еще нередко по старинному голландскому способу. Свернутые свинцовые листы помѣщаются въ горшки, въ которые налита немного уксусной кислоты. Горшки свободно покрываются свинцовой крышккой и ставятся въ конскій навозъ. Отъ дѣйствія теплоты, выделяющейся при гніеніи навоза, уксусная кислота испаряется и превращается свинецъ въ основную углесвинцовую соль, которая въ свою очередь превращается въ свинцовыя бѣла дѣйствіемъ углекислоты, образующейся при разложеніи навоза. По прошествіи 4 — 5 недѣль свинецъ почти нацѣло превращается въ свинцовыя бѣла; ихъ растираютъ съ водою, промываютъ для удаленія углесвинцовой соли и въ заключеніе высушиваютъ.

Сѣрнистый свинецъ PbS выдѣляется въ видѣ чернаго аморфнаго осадка при пропусканіи сѣроводорода въ растворъ соли свинца. При содержаніи слѣдовъ солей свинца, растворъ только окрашивается въ буроваточерный цвѣтъ. Эта реакція служитъ для открытія свинца. Крѣпкая азотная кислота легко окисляетъ сѣрнистый свинецъ въ сѣрносвинцовую соль.

Обзоръ элементовъ группы углерода.

207. Элементы углеродъ, кремній, германій, олово и свинецъ образуютъ естественную группу, какъ видно изъ сравненія ихъ физическихъ и химическихъ свойствъ. Въ приведенной ниже таблицѣ сопоставлены ихъ болѣе важныя физическія постоянныя; и здѣсь, какъ и въ другихъ естественныхъ группахъ элементовъ, наблюдается постепенное измѣненіе этихъ постоянныхъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса.

	C.	Si.	Ge.	Sn.	Pb.
Атомный вѣсъ	12.00	28.4	72	118.5	206.9
Удѣльный вѣсъ	{ 2.25 3.6	2.49	5.5	7.29	11.39
Температура плавленія .	—	очень высока	около 900°	233°	334°
Температура кипѣнія . .	—	—	—	около 1500°	около 1600°

Что касается химическихъ свойствъ, то всѣ эти элементы образуютъ соединенія по типамъ MX_2 и MX_4 , т. е. они двуатомны или четырехатомны; такія же соединенія образуетъ и свинецъ (PbO_2 , $PbCl_4$ и т. д.), хотя по температурамъ плавленія и кипѣнія онъ представляетъ отклоненія отъ общей схемы физическихъ свойствъ. Далѣе, съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, наблюдается переходъ отъ металлоиднаго характера элементовъ къ металлическому, какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія:

1) Соединенія съ водородомъ (съ безразличными свойствами) извѣстны только для углерода и кремнія.

2) Изъ кислородныхъ соединеній типа MO соединеніе углерода представляетъ собою безразличный окисель; для кремнія соединеніе этого типа неизвѣстно; окислы типа MO остальныхъ элементовъ съ увеличеніемъ ихъ атомнаго вѣса, получаютъ все болѣе основной характеръ; гидратъ окиси свинца обладаетъ уже ясно выраженными основными свойствами.

3) Кислородныя соединенія, типа MO_2 , углерода и кремнія имѣютъ ясно выраженный кислотный характеръ, который отчасти сохраняется и у германія, тогда какъ соли свинцовой кислоты H_2PbO_3 легко разлагаются водою, и кислотныя свойства ея такимъ образомъ оказываются очень слабыми.

4) Изъ галогидныхъ соединеній типа MX_4 холодной водою не разлагаются соединенія углерода (CX_4), можетъ быть вследствие нерастворимости въ водѣ; остальные галогидныя производныя типа MX_4 водою разлагаются.

Въ нѣкоторыхъ химическихъ и физическихъ свойствахъ свинецъ представляетъ отклоненія отъ послѣдовательности, которая вообще наблюдается у элементовъ одной группы; это явленіе встрѣчается нерѣдко у элементовъ съ болѣе крупнымъ атомнымъ вѣсомъ. Въ группѣ азота мы выдѣли тоже самое у висмута.

Способы опредѣленія атомнаго вѣса.

208. До сихъ поръ былъ указанъ только одинъ способъ опредѣленія атомнаго вѣса (34). Онъ заключался въ томъ, что для даннаго элемента опредѣлялись плотность пара и эмпирической составъ возможно большаго числа газообразныхъ его соединений, и затѣмъ вычислялось число граммовъ этого элемента въ граммъ-молекулы различныхъ его соединений. Наименьшее число, полученное такимъ образомъ, принималось за атомный вѣсъ. Этотъ способъ можетъ имѣть общее примѣненіе; недостатокъ его заключается однако въ томъ, что достовѣрность атомнаго вѣса, опредѣленнаго такимъ образомъ, находится въ зависимости отъ числа изслѣдованныхъ соединений даннаго элемента; чѣмъ больше изслѣдовано соединений, тѣмъ менѣ вѣроятной дѣлается возможность существованія такого, еще неизвѣстнаго, соединения, граммъ-молекула котораго могла бы содержать дробную часть принятаго атомнаго вѣса; въ случаѣ открытія такого соединенія атомный вѣсъ пришлось бы уменьшить въ извѣстное число разъ. Чѣмъ лучше изслѣдованы всевозможныя соединенія даннаго элемента и чѣмъ большее число ихъ извѣстно, тѣмъ достовѣрнѣе дѣлается опредѣленный по этому способу атомный вѣсъ.

Существуютъ, однако, и другіе способы опредѣленія атомныхъ вѣсовъ; они имѣютъ менѣе общее значеніе, но даютъ болѣе достовѣрные результаты, во многихъ случаяхъ способствовали рѣшенію спорныхъ вопросовъ, и могутъ служить для провѣрки данныхъ, полученныхъ по указанному выше, общему способу опредѣленія атомныхъ вѣсовъ. Способы эти основаны на слѣдующихъ законахъ:

1) Законъ *Дюлонга* и *Пти*. Произведеніе атомнаго вѣса на его теплоемкость въ твердомъ состояніи есть величина постоянная и равна приблизительно 6.4, или, другими словами, элементы въ твердомъ состояніи имѣютъ одинаковую атомную теплоемкость. Это видно изъ слѣдующей таблицы:

Элементы.	Теплоемкость.	Атомный вѣсъ.	Произведеніе.	Примѣчанія.
Водородъ	6	1.007	6	Въ жидкомъ состояніи. При 257° теплоемкость 0.58, произведеніе 5.2. Аморфный. При 400° теплоемкость 0.58, произведеніе 6.4.
Литій	0.941	7.03	6.6	
Бериллій	0.408	9.1	3.7	
Боръ	0.254	11	2.8	

Элементы.	Тепло-емкость.	Атомный вѣсъ.	Провѣ-деніе.	Примѣчанія.
Углеродъ { аморфн.	0.174	{ 12.00 }	2.1	Выше 900° теплоемкость 0.459, произведеніе 5.5.
{ алмазь.	0.143		1.7	
Азотъ	0.43	14.0	6.0	Въ жидкомъ состояніи.
Натрій	0.298	23.05	6.7	
Магній	0.250	24.36	6.1	
Алюминій	0.214	27.1	5.8	
Кремній	0.165	28.4	4.6	
Фосфоръ	0.189	31.0	5.9	Кристаллическій; выше 200° теплоемкость 0.204; произведеніе 5.8.
Сѣра	0.178	32.06	5.7	Желтый; теплоемкость красн. фосфора 0.1698; произведеніе 5.24.
Калій	0.166	39.15	6.5	
Кальцій	0.170	40.0	6.8	Ромбическая.
Скандій	0.153	44.1	6.7	
Хромъ	0.121	52.1	6.3	Кристаллическій.
Марганецъ	0.122	55.0	6.7	
Железо	0.114	56.0	6.4	Тоже.
Кобальтъ	0.107	59.0	6.3	
Никкель	0.108	58.7	6.4	Въ твердомъ состояніи.
Мѣдь	0.095	63.6	6.0	
Цинкъ	0.094	65.4	6.1	Кристаллическій.
Галлій	0.079	70	5.5	
Германій	0.077	72	5.6	Тоже.
Мышьякъ	0.082	75	6.9	
Селенъ	0.080	79	6.3	Въ твердомъ состояніи.
Бромъ	0.084	79.96	6.7	
Цирконій	0.066	90.7	6.0	Кристаллическій.
Молибденъ	0.072	96.0	6.9	
Рутеній	0.061	101.7	6.3	Тоже.
Родій	0.058	103.0	6.0	
Налладій	0.059	106	6.3	Въ твердомъ состояніи.
Серебро	0.057	107.93	6.1	
Кадмій	0.054	112.4	6.0	Кристаллическій.
Индій	0.057	114.0	6.5	
Олово	0.054	118.5	6.5	Тоже.
Сурьма	0.051	120.0	6.1	
Теллуръ	0.047	127.0	6.0	Въ твердомъ состояніи.
Йодъ	0.04	126.85	6.8	
Лантанъ	0.045	138.0	6.2	Кристаллическій.
Церій	0.045	140	6.3	
Вольфрамъ	0.033	184	6.1	Тоже.
Осмій	0.031	191	5.9	
Иридій	0.032	193.0	6.1	Въ твердомъ состояніи.
Платина	0.032	194.8	6.2	
Золото	0.032	197.2	6.3	Кристаллическій.
Ртуть	0.032	200.3	6.4	
Таллій	0.033	204.1	6.7	Тоже.
Свинецъ	0.031	206.9	6.4	
Висмутъ	0.030	208.5	6.2	Въ твердомъ состояніи.
Торій	0.027	232.5	6.2	
Уранъ	0.027	239.5	6.5	

Для большей части элементов произведение, какъ видно, близко подходит къ числу 6.4; максимумъ 6.9, минимумъ 5.0.

Въ примѣчаніяхъ указаны немногія, наблюдаемая отклоненія отъ закона: оказывается однако, что въ такихъ случаяхъ атомная теплоемкость съ повышеніемъ температуры увеличивается и приближается къ нормальной величинѣ 6.4, и объясняется это тѣмъ, что при обыкновенной комнатной температурѣ, при которой произведена большая часть опредѣленій теплоемкости, не всѣ элементы находятся въ одинаковомъ, сравнимомъ физическомъ состояніи. Наибольшія отклоненія представляютъ элементы съ атомнымъ вѣсомъ менѣе 35.

Въ этихъ отклоненіяхъ можно отмѣтить и нѣкоторую правильность; въ общемъ, они тѣмъ значительнѣе, чѣмъ больше атомность (эквивалентность) данного элемента.

Элементъ. . . .	Li	Be	B	C	Na	Mg	Al	Si	P	S
Атомность	1	2	3	4	1	2	3	4	3(5)	2(4.6)
Атомная теплоем.	6.6	3.7	2.8	1.9	6.7	6.1	5.8	4.6	5.9	5.7

На основаніи закона *Дюлонга* и *Пти*, очевидно, можно опредѣлять атомные вѣса, дѣленіемъ числа 6.4 на теплоемкость данного элемента въ твердомъ состояніи.

Атомный вѣсъ получается по этому способу конечно лишь приблизительно, такъ какъ произведение атомнаго вѣса на теплоемкость колеблется въ извѣстныхъ предѣлахъ, но тѣмъ не менѣе точности этой достаточно для рѣшенія вопроса, которое изъ кратныхъ чиселъ эквивалентнаго вѣса (23) (точно опредѣляемаго аналитически) составляетъ искомый атомный вѣсъ.

209. 2. Дальнѣйшее развитіе закона *Дюлонга* и *Пти* составляетъ законъ *Неймана*, разработанный *Реньо* и *Коттомъ*, и выражающійся въ томъ, что въ твердыхъ соединеніяхъ каждый элементъ имѣетъ постоянную атомную теплоемкость, которая очень мало отличается отъ теплоемкости того же элемента въ свободномъ состояніи. Другими словами, молекулярная теплоемкость равна суммѣ атомныхъ теплоемкостей элементовъ, входящихъ въ составъ данного твердаго соединенія. Если поэтому молекулярную теплоемкость твердаго соединенія раздѣлить на число атомовъ, входящихъ въ его составъ, получается, приблизительно, число 6.4. Для бромистыхъ соединеній такимъ образомъ получается: для $MBr = 6.9$; для $MBr_2 = 6.5$; для соединеній іода: для $MI = 6.7$, для $MI_2 = 6.5$. Законъ *Ней-*

нами принимаем и для некоторых элементов, для которых не определена теплоемкость в твердом состоянии, напр., для хлористых соединений типа MSl получают число 6.4, для типа MSl_2 6.2, для различных двойных хлористых соединений от 6.1 до 6.2. Из других элементов, напр., для кислорода, хотя он и обладает в соединениях постоянной атомной теплоемкостью, она составляет не 6.4, но только около 4.0; тоже самое наблюдается и для водорода, средняя атомная теплоемкость которого в твердых соединениях равна 2.3. Числа эти получены вычислением атомной теплоемкости этих элементов по молекулярной теплоемкости различных кислородных и водородных соединений.

При делении определенной таким образом атомной теплоемкости на атомный вес, получается теплоемкость элемента в его соединениях.

Следующий пример показывает, каким образом закон *Неймана* применяется для определения атомных весов.

Положим, требуется определить атомный вес кальция на основании теплоемкости стронкальциевой соли $CaSO_4$, которая по *Реню* равна 0.1966.

По анализу 1 кг. безводной стронкальциевой соли заключает в себя 0.294 кг. кальция, 0.235 кг. стры и 0.471 кг. кислорода. Атомная теплоемкость кислорода в его соединениях 4.0 (см. выше), а так как атомный вес кислорода 16, то теплоемкость единицы веса кислорода в его соединениях $\frac{4}{16} = 0.25$; таким же образом находить теплоемкость единицы

веса стры в соединениях равною $\frac{5.4}{32} = 0.169$. Отсюда

теплоемкость 0.235 кг. стры в соединениях
равна $0.235 \times 0.169 = 0.0397$.

теплоемкость 0.471 кг. кислорода в соединениях
равна $0.471 \times 0.25 = 0.1177$.

Всего 0.1574.

При вычитании этого числа из теплоемкости безводной стронкальциевой соли (0.1966) получается теплоемкость для 0.294 кг. кальция равной:

$$0.1966 - 0.1574 = 0.0392;$$

теплоемкость единицы веса кальция в его соединениях равна, следовательно:

$$\frac{0.0392}{0.294} = 0.133.$$

Так как кальций—металл, то атомная теплоемкость его с большой вероятностью может быть принята равною около 6.4; отсюда атомный вес его равен:

$$\frac{6.4}{0.133} = 48.$$

Эквивалентный вѣсъ кальція, на основаніи анализа хлористаго кальція, равенъ 20.0, такъ какъ 35.45 вѣсовыхъ частей хлора соединены въ хлористомъ кальціи съ 20 вѣсовыми частями кальція. Атомный вѣсъ кальція поэтому долженъ равняться 20.0 или простому кратному этого числа; къ числу 48 очевидно ближе всего подходит двойной эквивалентный вѣсъ, т. е. 40.0; атомный вѣсъ кальція поэтому и можетъ быть принятъ равнымъ 40.0.

Величина атомнаго вѣса, опредѣляемая на основаніи закона *Неймана*, можетъ поэтому служить только для рѣшенія вопроса о томъ, которое изъ кратныхъ чиселъ эквивалентнаго вѣса составляетъ атомный вѣсъ; получаемыя данныя для этого достаточно точны.

210. 3. Законъ Митчеллиса. Кристаллическая форма соединеній, имѣющихъ аналогичный химическій составъ, одинакова, или другими словами: вещества съ аналогичнымъ химическимъ составомъ изоморфны. Такъ, напр., соединенія KCl, KJ и KBr аналогичнаго состава и кристаллизуются поэтому все въ видѣ кубовъ; аналогичныя по составу соли H_2KPO_4 , H_2KAsO_4 и $H_2(NH_4)PO_4$ все кристаллизуются въ одной и той же (квадратной) системѣ. Одинаковыя по составу соединенія $KClO_4$ и $KMnO_4$ кристаллизуются въ тѣхъ же формахъ ромбической системы.

Если два соединенія изоморфны, можно съ большой вѣроятностью предположить, что и составъ ихъ аналогиченъ, а это даетъ возможность опредѣлять неизвѣстные атомные вѣса. Предположимъ, что атомный вѣсъ марганца неизвѣстенъ. Марганцовокаліевая соль изоморфна съ хлорнокаліевой солью, для которой опредѣлена формула $KClO_4$. Анализъ марганцовокаліевой соли приводитъ къ формулѣ KMn_xO_4 , гдѣ x неизвѣстенъ; эта соль на 39 вѣсовыхъ частей K (1 ат.) содержитъ 64 вѣсовыя части O (4 ат.) и 55 вѣсовыхъ частей Mn (x ат.). Изоморфизмъ ея съ $KClO_4$ указываетъ на то, что формула ея должна быть аналогична формулѣ хлорнокаліевой соли $KClO_4$, т. е. что формула ея должна быть $KMnO_4$, или что она должна заключать въ себѣ только одинъ атомъ марганца ($x=1$), и, слѣдовательно, атомный вѣсъ марганца равенъ 55.

Для опредѣленія атомнаго вѣса цинка можно воспользоваться изоморфизмомъ сѣрномагніевой и сѣрноцинковой солей. Формула первой соли $MgSO_4 + 7H_2O$. На основаніи анализа сѣрноцинковой соли (цинковаго купороса) и его изоморфизма съ сѣрномагніевой солью получается формула $ZnSO_4 + 7H_2O$, которою и опредѣляется, какъ указано выше, атомный вѣсъ цинка.

211. Законъ изоморфизма открытъ еще въ 1819 г., и такъ какъ въ это время гипотеза *Авогадро* еще недостаточно была оцѣнена, и опредѣленіе

тензюемости во многих случаях было невозможно, то явления изоморфизма часто пользовались для установления атомнаго вѣса. Впоследствии были разработаны для этого болѣе простые способы, и изоморфизмъ до известной степени потерялъ свое значеніе, тѣмъ болѣе, что рѣшеніе вопроса объ существованіи изоморфизма для различныхъ веществъ иногда бываетъ затруднительно; кромѣ того нѣкоторые вещества оказались изоморфными, несмотря на совершенно различный составъ.

212. Для опредѣленія изоморфизма въ настоящее время пользуются слѣдующими способами:

1. Опредѣленіе кристаллической формы. Ближайшія изслѣдованія показали, что у веществъ, безусловно изоморфныхъ, кристаллическія формы почти никогда не бываютъ совершенно одинаковыми; поэтому трудно установить предѣлы для тождественности кристаллическихъ формъ. Кромѣ того нѣкоторая форма кристалловъ можетъ быть совершенно одинаковою, несмотря на отсутствіе изоморфизма, когда, напр., одинъ кристаллъ гексаэдрической, другой полнотетраэдрической. Это наблюдается, напр., у KCl и $NaCl$, которые долгое время неправильно считались изоморфными. Имѣются впрочемъ различныя способы для опредѣленія различія въ степени симметріи, напр., вытравкою на граняхъ кристалловъ. При смачиваніи растворомъ, дѣйствующимъ на кристаллы, на граняхъ получаютъ характерныя полосы и другія фигуры. Если эти фигуры тождественны у кристалловъ, сходныхъ между собою и въ остальныхъ отношеніяхъ, кристаллы признаются обладающими одинаковою степенью симметріи.

2. Другой характерной особенностью изоморфныхъ кристалловъ является ихъ способность кристаллизоваться въ видѣ смѣшанныхъ кристалловъ, во всѣхъ пропорціяхъ или только въ известныхъ предѣлахъ. Изъ растворовъ, содержащихъ изоморфно кристаллизующіяся соли, выделяются смѣшанные кристаллы обѣихъ солей, причемъ отношеніе этихъ солей въ кристаллахъ можетъ быть или какое угодно, начиная отъ первой соли въ чистомъ видѣ до второй соли въ чистомъ состояніи, или же отношеніе ихъ въ смѣшанныхъ кристаллахъ ограничено известными предѣлами въ одну или обѣ стороны. Образование смѣшанныхъ кристалловъ является наиболѣе важнымъ признакомъ изоморфизма. Слѣдуетъ, однако, имѣть въ виду, что между образованіемъ смѣшанныхъ кристалловъ во всѣхъ пропорціяхъ, и полнымъ отсутствіемъ этого свойства, известенъ цѣлый рядъ промежуточныхъ стадій, такъ что и здѣсь въ нѣкоторыхъ случаяхъ трудно установить границу изоморфизма.

3. Наконецъ, характернымъ свойствомъ изоморфныхъ веществъ является то, что пересыщенный растворъ какой либо соли можетъ кристаллизоваться не только при введеніи кристалла этой соли, но и при введеніи другой, съ нею изоморфной соли.

Періодическая система элементовъ.

213. Разсмотрѣнные до сихъ поръ элементы, какъ мы видѣли, можно было соединять въ группы элементовъ одинаковой эквива-

лентности, съ одинаковыми типами соединеній. Физическія и химическія свойства элементовъ данной группы въ общемъ постепенно измѣнялись съ увеличеніемъ атомнаго вѣса. Невольно возникаетъ вопросъ, нельзя ли всѣ вообще элементы соединить въ такія группы; и отвѣтъ на него получается утвердительный.

Въ теченіе 19-го вѣка мы встрѣчаемся съ цѣлымъ рядомъ попытокъ соединить элементы, близкіе по своимъ свойствамъ, въ отдѣльныя группы. Еще въ 1817 г. *Деберейнеръ* указалъ на простое отношеніе между атомными вѣсами сходныхъ элементовъ, и въ 1829 г. предложилъ теорію триадъ; онъ показалъ, что имѣется нѣсколько группъ, каждая изъ трехъ элементовъ, съ аналогичными свойствами и постоянной разностью атомныхъ вѣсовъ, напр., группы Cl, Br и J; Ca, Sr и Ba; Li, Na и K; S, Se и Te и др. Въ 1865 г. *Шлессингеръ* предложилъ законъ октавъ; онъ нашелъ, что при классификаціи элементовъ извѣстнымъ образомъ, черезъ каждые 7 элементовъ приходится элементъ, имѣющій сходныя свойства съ соответственнымъ элементомъ предыдущаго ряда. Въ 1869 г. *Д. И. Менделѣевъ* далъ полную классификацію элементовъ, разработанную имъ подъ названіемъ періодической системы элементовъ. Почти одновременно тѣ же положенія, но съ меньшей отчетливостью, были высказаны *Лотаромъ Мейеромъ*.

Если расположить элементы по возрастающимъ атомнымъ вѣсамъ ¹⁾, т. е.

Li	7.03	Be	9.1	B	11	C	12.00	N	14.04	O	16	F	19
Na	23.05	Mg	24.36	Al	27.1	Si	28.4	P	31.0	S	32.06	Cl	35.45,

наблюдается правильное и постепенное измѣненіе ихъ свойствъ въ горизонтальномъ ряду; послѣ фтора незначительное увеличеніе атомнаго вѣса производитъ рѣзкое измѣненіе свойствъ; въ то же время элементы, написанные одинъ подъ другимъ, обладаютъ весьма сходными свойствами, какъ уже раньше мы видѣли, напр., на C и Si, N и P и т. д.

Правильное измѣненіе свойствъ проявляется въ измѣненіи эквивалентности элементовъ, по мѣрѣ увеличенія атомнаго вѣса, въ кислородныхъ соединеніяхъ; Li и Na одноэквивалентны, Be и Mg двуэквивалентны, B и Al трехэквивалентны, C и Si четырехэквивалентны, N и P пятиэквивалентны, S шестіэквивалентна, наконецъ Cl семіэквивалентенъ. Эквивалентность въ водородистыхъ соединеніяхъ сначала также возрастаетъ до углерода, затѣмъ уменьшается (CH₄, NH₃, SH₂, FH). Такое же правильное измѣненіе наблюдается въ физическихъ свойствахъ элементовъ, напр., удѣльномъ вѣсѣ и

¹⁾ При изложеніи періодической системы атомные вѣса нерѣдко показаны безъ дробей, для большей наглядности. Пер.

атомномъ объемѣ (атомный объемъ или удѣльный объемъ атома представляетъ собою число, получаемое дѣленіемъ атомнаго вѣса на вѣсь единицы объема элемента и представляетъ собою, слѣдовательно число куб. сант., занимаемыхъ граммъ-атомомъ элемента.

	Na	Mg	Al	Si	P (красн.)	S	Cl (жид.)
Удѣльный вѣсъ . . .	0.97	1.75	2.67	2.49	2.14	2.06	1.33
Атомный объемъ . . .	24.	14.	10.	11.	14.	16	27.

Удѣльный вѣсъ увеличивается отъ натрія до алюминія, затѣмъ уменьшается до хлора, между тѣмъ какъ атомный объемъ, наоборотъ, уменьшается отъ натрія до алюминія и затѣмъ возрастаетъ до хлора. Такое же правильное измѣненіе тѣхъ же физическихъ свойствъ наблюдается и на аналогичныхъ соединеніяхъ этихъ элементовъ. Такъ напр. для высшихъ окисловъ имѣемъ:

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Удѣльный вѣсъ . . .	2.8	3.7	4.0	2.6	2.7	1.9	?
Молекул. объемъ . . .	22.	22.	25.	45.	55.	82.	?

Если взять рядъ элементовъ съ постепенно возрастающими атомными вѣсами, начать его съ какого либо другого одноэквивалентнаго элемента, мы получаемъ совершенно такое же правильное измѣненіе химическихъ и физическихъ свойствъ, какъ и для разсмотрѣнныхъ элементовъ съ малыми атомными вѣсами. Примѣромъ можетъ служить рядъ элементовъ, начинающійся съ серебра:

	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Атомный вѣсъ . . .	108	112.4	114	118.5	120	127	126.9
Удѣльный вѣсъ . . .	10.5	8.6	7.4	7.2	6.7	6.2	4.9

И здѣсь мы встрѣчаемъ постепенное увеличеніе эквивалентности, начиная отъ одноэквивалентнаго серебра и кончая семиэквивалентнымъ іодомъ, постепенный переходъ отъ характернаго металла (Ag) къ типичному металлоиду (J) и постепенное уменьшеніе удѣльнаго вѣса. И если затѣмъ, послѣдній рядъ, начинающійся съ серебра, подписать подъ первые два ряда, начинающіеся съ литія и натрія:

H 1							
Li 7	Be 9.1	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Na 23	Mg 24.4	Al 27.1	Si 28	P 31	S 32	Cl 35.5	
Ag 108	Cd 112.4	In 114	Sn 118.5	Sb 120	Te 127	J 126.9	

становится очевиднымъ, что элементы одного и того же вертикальнаго ряда составляютъ естественную группу. Для элемен-

товъ послѣднихъ четырехъ вертикальныхъ рядовъ это было уже показано въ предыдущихъ главахъ.

Все сказанное приводитъ къ заключенію, что физическія и химическія свойства элементовъ являются функціею ихъ атомнаго вѣса, и если при разсматриваніи рядовъ, начинающихся съ литія и натрія, обратить вниманіе на то, что каждый разъ свойства перваго элемента повторяются на восьмомъ, втораго на девятомъ и т. д., то очевидно, что свойства эти представляютъ собою періодическую функцію атомнаго вѣса.

Подъ словомъ функція понимается такого рода зависимость между двумя или нѣсколькими величинами, когда съ измѣненіемъ одной изъ нихъ соответственно измѣняются и другія. Въ уравненіяхъ $y = a \pm x$; $y = ax$; $y = x^n$ и т. д. y есть функція отъ x . Періодической функціей называется такая функція, въ которой при непрерывномъ увеличеніи одной переменнѣй, другая черезъ опредѣленные и правильные промежутки принимаетъ прежнюю величину. Примеромъ могутъ служить тригонометрическія функціи $y = \sin x$ и т. д. Съ увеличеніемъ x на 2π , для y получается опять первоначальная величина.

Для дальнѣйшаго разъясненія періодической системы слѣдуетъ прежде всего опредѣлить длину каждаго періода, или другими словами, опредѣлить, черезъ сколько элементовъ, при расположеніи ихъ по возрастающимъ атомнымъ вѣсамъ, вновь появляются элементы, повторяющіе свойства предыдущихъ элементовъ.

Для элементовъ до хлора, какъ уже было указано, періодъ состоитъ изъ 7 элементовъ. За хлоромъ слѣдуетъ калий съ атомнымъ вѣсомъ 39; согласно данной группировкѣ онъ долженъ быть аналогомъ натрія; калий и слѣдующіе за нимъ элементы:

K 39.15 Ca 40.1 Sc 44.1 Ti 48.1 V 51.2 Cr 52.1 Mn 55.0,
являются такимъ образомъ аналогами элементовъ предыдущаго ряда:

Na 23.05 Mg 24.36 Al 27.1 Si 28.4 P 31.0 S 32.06 Cl 35.45,
по крайней мѣрѣ по эквивалентности и типамъ соединений (Al_2O_3 и Sc_2O_3 ; TiO_2 и SiO_2 ; K_2CrO_4 и K_2SO_4 ; $KMnO_4$ и $KClO_4$); хотя въ другихъ отношеніяхъ сходство ихъ иногда менѣе полное.

Элементы, слѣдующіе за марганцемъ, а именно; Fe 55.9, Co 59.0, Ni 58.7 рѣзко отличаются отъ K, Ca, Sc. Если ихъ пока оставить въ сторонѣ, то опять получается рядъ изъ 7 элементовъ, отвѣчающій предыдущему ряду калия.

Отсюда приходимъ къ заключенію, что, если стоящіе одинъ подъ другимъ элементы должны обладать аналогичными свой-

ствами, то за первыми двумя периодами изъ 7 элементовъ слѣдуетъ періодъ изъ 17 элементовъ (2 ряда по 7 элементовъ и 3 промежуточныхъ элемента).

Поэтому большой періодъ изъ 17 элементовъ примыкаетъ слѣдующимъ образомъ къ предыдущему малому періоду изъ семи элементовъ.

Малый періодъ.

Na 23 Mg 24.4 Al 27.1 Si 28.4 P 31 S 32 Cl 35.5.

Большой періодъ.

K 39 Ca 40 Sc 44.1 Ti 48.1 V 51.2 Cr 52.1 Mn 55.0 Fe 56.0 Co 59.0 Ni 58.7
Cu 63.6 Zn 65.4 Ga 70 Ge 72 As 75 Se 79.1 Br 80.

Элементы съ атомнымъ вѣсомъ больше 80 образуютъ также большіе періоды, и кромѣ того въ таблицѣ остается нѣсколько пустыхъ мѣстъ, о значеніи которыхъ будетъ сказано ниже. Въ дальнѣйшемъ изложеніи малые періоды нерѣдко называются рядами, большіе періоды просто періодами.

Что касается элементовъ, открытых въ атмосферѣ послѣ 1894 года, гелія (атомный вѣсъ 4), неона (20), аргона (40), криптона (81.6) и ксенона (128), то они образуютъ отдѣльную группу естественной системы элементовъ, такъ какъ обладаютъ вполне аналогичными свойствами (ср. **110**). Въ виду того, что они не вступаютъ ни въ какія соединенія ни между собою, ни съ другими элементами, можно сказать, что они обладаютъ нулевой эквивалентностью и поэтому составляютъ отдѣльную, нулевую группу въ періодической системѣ. Поэтому группу этихъ элементовъ можно помѣстить или послѣ восьмой группы, или же впереди первой (см. таблицу); такимъ образомъ они составляютъ переходъ отъ крайнихъ электроотрицательныхъ къ крайнимъ электроположительнымъ элементамъ, причемъ аргонъ съ атомнымъ вѣсомъ 40 оказывается стоящимъ передъ калиемъ съ атомнымъ вѣсомъ 39, что впрочемъ наблюдается и при нѣкоторыхъ элементахъ другихъ группъ (теллуръ и іодъ).⁴⁾

⁴⁾ Нѣсколько мѣсяцевъ тому назадъ опубликовано новое изслѣдованіе *В. Маркальда*, который показалъ, что атомный вѣсъ теллура не 127.6, а всего 126.85, т. е. на 0.75 меньше. Такимъ образомъ вполне оправдывается положеніе теллура въ періодической системѣ, въ 6-й группѣ, передъ іодомъ, атомный вѣсъ котораго, 126.97, такимъ образомъ оказывается больше атомнаго вѣса теллура.
Пер.

Относительнѣ положенія водорода въ таблицѣ мнѣнія расходятся. Менделѣевъ ставитъ водородъ въ первую группу, надъ литіемъ; по своимъ химическимъ свойствамъ онъ, дѣйствительно, подходитъ къ металламъ этой группы. По мнѣнію *Массона* водородъ слѣдуетъ поставить во главѣ VII-ой группы, по слѣдующимъ причинамъ. 1. Молекула водорода состоитъ изъ 2-хъ атомовъ, какъ и молекулы галогеновъ, тогда какъ молекулы щелочныхъ металловъ одноатомны. 2. Низкая температура кипѣнія водорода хорошо подходитъ къ температурамъ кипѣнія галогеновъ, тогда какъ температуры кипѣнія щелочныхъ металловъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса понижаются (288). 3. Разность атомныхъ вѣсовъ двухъ слѣдующихъ одинъ за другимъ элементовъ въ горизонтальномъ ряду въ среднемъ равна 3; при выключеніи водорода въ VII группу атомный вѣсъ его отлнчается на 3 отъ атомнаго вѣса родія $He = 4$), и вмѣстѣ съ тѣмъ получается нормальная разность съ атомнымъ вѣсомъ фтора, такъ какъ разность элементовъ въ вертикальныхъ рядахъ въ среднемъ равна 16. $F - H = 18$, тогда какъ $Li - H = 6$, совершенно безъ аналогій. 4. Жидкій и твердый водородъ не имѣютъ металлическихъ свойствъ. 5. Главная причина, заставляющая отнести водородъ къ первой группѣ,—его присутствіе въ кислотахъ, которые можно разсматривать какъ соли водорода. Однако, въ органическихъ соединеніяхъ водородъ замѣщается хлоромъ, также съ образованіемъ аналогичныхъ соединеній. Такимъ образомъ относительно положенія водорода въ I-ой или VII-ой группахъ, получаются двѣ точки зрѣнія, которые можно назвать „неорганической“ и „органической“.

214. VIII-ая группа образовалась изъ элементовъ не вошедшихъ въ первыя семь группъ, вслѣдствіе чего получилась возможность помѣстить аналогичные элементы I—VII группъ одинъ подъ другимъ въ вертикальныхъ рядахъ. Остается показать, что девять элементовъ этой группы представляютъ между собою такую же аналогію, какъ элементы остальныхъ группъ, въ оправданіе выдѣленія ихъ въ особую, VIII группу періодической системы. Доказывается это слѣдующими ихъ свойствами.

1) Всѣ эти элементы сѣраго цвѣта, трудно плавятся; осмій принадлежитъ къ числу наиболѣе трудно плавящихся металловъ (2500°); иридій плавится при 1950° , желѣзо при 1600° и т. д. Температура плавленія желѣза выше, чѣмъ кобальта, кобальтъ плавится труднѣе никкеля; аналогичное пониженіе температуры плавленія наблюдается у рутенія, родія и палладія, и у осмія, иридія и платины.

2) Они имѣютъ малый атомный объемъ въ сравненіи съ атомными объемами ближайшихъ элементовъ. Атомный объемъ Mo 11.2, Ru , Rh и Pd около 9, серебра 10.3, кадмія 13.0.

3) Они обладаютъ въ значительной степени способностью пропускать въ раскаленномъ состояніи водородъ, или поглощать его

Періодическая система элементов Д. И. Менделѣева по группамъ и рядамъ.

Группы.	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Высшія газообразныя водородистыя соединения.					MX_4	MX_3	MX_2	MX		
Высшіе солеобразующіе окислы.	M	M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7	MO_4	
Періоды. Ряды 1		H 1.008								
" 2	He 4.0	Li 7.03	Be 9.1	B 11.0	C 12.0	N 14.04	O 16	F 19		
" 3	Ne 19.9	Na 23.05	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.4	P 31.0	S 32.06	Cl 35.45		
1-ый больш. періодъ.	" 4	Ar 39.9	K 39.1	Ca 40.1	Sc 44.1	Ti 48.1	V 51.4	Cr 52.1	Mn 55.0	Fe 56 Co 59 Ni 59 (Cu)
			Cu 63.6	Zn 65.4	Ga 70.0	Ge 72.3	As 75	Se 79	Br 79.95	
2-й больш. періодъ.	" 6	Kr 81.8	Rb 85.4	Sr 87.6	Y 89.0	Zr 90.6	Nb 94.0	Mo 96.0	—	Ru 102 Rh 103 Pd 106.5 (Ag)
			Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.0	Sn 119.0	Sb 120.0	Te 127	J 127	
" 8	Xe 138	Cs 132.9	Ba 137.4	La 139	Ce 140	—	—	—	—	
" 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
" 10	—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191 Ir 193 Pt 195 (Au)	
" 11	—	Au 197.2	Hg 200.0	Tl 204.1	Pb 206.9	Bi 208	—	—		
" 12	—	—	Ra 224	—	Th 232	—	U 239	—		

при обыкновенной температурѣ; первымъ свойствомъ обладаютъ преимущественно желѣзо и платина, вторымъ—палладій.

4) Только металлы этой группы образуютъ соединенія типа RO_4 , т. е. являются восьмиэквивалентными; известны, напр., соединенія OsO_4 и RuO_4 , или соединенія съ окисью углерода $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Вообще эти элементы обладаютъ способностью образовывать соединенія съ окисью углерода, напр., $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{CO}$; въ этомъ соединеніи платину можно также считать восьмиатомнымъ элементомъ.

5) Они образуютъ прочныя и въ большинствѣ случаевъ хорошо кристаллизующіяся двойныя соли съ цианистымъ калиемъ. Fe, Ru, Os образуютъ соединенія типа K_4RCy_6 ; Co, Rh, Ir даютъ соединенія типа K_3RCy_6 , элементы Ni, Pd и Pt образуютъ двойныя соли состава K_2RCy_4 .

6) Всѣ они образуютъ цвѣтныя соли; соли кобальта краснаго или синяго цвѣта, соли никкеля зеленого цвѣта, соли остальныхъ металловъ этой группы коричневаго цвѣта различныхъ оттѣнковъ.

7) Всѣ они обладаютъ способностью сгущать на своей поверхности въ большемъ или меньшемъ количествѣ другіе газы, кромѣ водорода, что особенно характерно для платиновыхъ металловъ; платина и палладій энергично поглощаютъ CO.

215. Разсмотримъ ближе первыя семь группъ (вертикальные ряды). Въ связи съ существованіемъ большихъ періодовъ, не всѣ элементы каждой вертикальной группы обладаютъ между собою полной аналогіей. Всѣ они, дѣйствительно, даютъ высшія кислородныя соединенія одного и того же типа, обладаютъ въ общемъ одинаковымъ характеромъ, но такъ какъ одни изъ элементовъ группы находятя въ первой половинѣ большого періода (K, Ca... и т. д.), другіе во второй (Cu, Zn... и т. д.), въ свойствахъ ихъ замѣчается и нѣкоторое различіе. По расположенію элементовъ въ таблицѣ періодической системы малые періоды или ряды бываютъ четные и нечетные. Нечетные ряды начинаются съ H (1-ый рядъ), Na (3-ій рядъ), Cu (5-ій рядъ) и т. д.; четные ряды, начинающіеся съ Li (2-ой), K (4-ый), Rb (6-ой) и т. д. Между элементами четныхъ рядовъ (Li, Be..., K, Ca, Sc... и т. д.) наблюдается болѣе полная аналогія, точно также и между элементами нечетныхъ рядовъ (Na, Mg, Al..., Cu, Zn, Ga...), чѣмъ между сосѣдними элементами четнаго и нечетнаго ряда одной и той же группы (напр.,

Въ „Основныхъ Химіи“ Менделѣева періодическая система элементовъ представлена, кромѣ указанной таблицы, еще въ слѣдующемъ видѣ.

Періодическая система элементовъ, считая атомный вѣсъ кислорода 0 = 16.

		Высшіе солеобра- зующіе окислы.	Группы.	Элементы четныхъ рядовъ.					
		M ₂ O	I.	K = 39.1.	Rb = 85.4.	Cs = 132.9.	—	—	—
		MO	II.	Ca = 40.1.	Sr = 87.6.	Ba = 137.4.	—	—	Ra = 224.
		M ₂ O ₃	III.	Cs = 44.1.	Y = 89.0.	La = 139.	Yb = 173.	—	—
		MO ₂	IV.	Ti = 48.1.	Zr = 90.6.	Ce = 140.	—	—	Th = 232.
		M ₂ O ₃	V.	V = 51.4.	Nb = 94.0.	—	Ta = 183.	—	—
		MO ₃	VI.	Cr = 52.1.	Mo = 96.0.	—	W = 184.	—	U = 239.
		M ₂ O ₇	VII.	Mn = 55.0.	—	—	—	—	—
			VIII.	Fe = 55.9.	Ru = 101.7.	—	Os = 191.	—	—
				Co = 59.	Rh = 103.0.	—	Ir = 193.	—	—
				Ni = 59.	Pd = 106.5.	—	Pt = 194.9.	—	—
Газообр. водород. соединен.	Высшіе солеобр. окислы.	Группы.	Типическіе элементы.						
	M ₂ O	I.	He = 4.0.	Li = 7.03.	Na = 23.05	Cu = 63.6.	Ag = 107.9.	—	Au = 197.2.
	MO	II.		Be = 9.1.	Mg = 24.3	Zn = 65.4	Cd = 112.4.	—	Hg = 200.0.
	M ₂ O ₃	III.		B = 11.0.	Al = 27.	Ga = 70.0.	In = 114.0.	—	Tl = 204.1.
MH ₄	MO ₂	IV.		C = 12.0.	Si = 28.4.	Ge = 72.3.	Sn = 119.0.	—	Pb = 206.9.
MH ₃	M ₂ O ₃	V.		N = 14.04.	P = 31.	As = 75.0.	Sb = 120.0.	—	Bi = 208.
MH ₂	MO ₃	VI.		O = 16.00.	S = 32.06	Se = 79.	Te = 127.	—	—
MH	M ₂ O ₇	VII.		F = 19.0.	Cl = 35.45	Br = 79.95.	J = 127.	—	—
O	O	O		Ne = 19.9.	Ar = 38.	Kr = 81.8.	Xe = 128.	—	—

Элементы нечетныхъ рядовъ.

Na и K, Mg и Ca и т. д.). Различіе между элементами четныхъ и нечетныхъ рядовъ проявляется въ слѣдующемъ:

1) Только элементы нечетныхъ рядовъ образуютъ соединенія съ водородомъ или углеводородными радикалами.

2) Въ четныхъ рядахъ больше выступаютъ основныя, въ нечетныхъ—кислотныя свойства гидратовъ окисловъ. Въ общемъ можно сказать, что, идя слѣва на право, мы сначала встрѣчаемъ наиболѣе сильныя основныя окислы, затѣмъ кислотныя окислы; кислотный характеръ особенно ясно выраженъ у галоидовъ, водородистыя соединенія которыхъ представляютъ собою уже сильныя кислоты. Наоборотъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса въ той же группѣ усиливается металлическій (основной) характеръ элементовъ.

Значеніе періодической системы элементовъ сводится къ слѣдующему:

- а) классификаціи элементовъ;
- б) опредѣленію атомнаго вѣса элементовъ, для которыхъ опредѣленъ только эквивалентный вѣсъ;
- в) предсказанію свойствъ неизвѣстныхъ элементовъ.
- г) поправкѣ атомныхъ вѣсовъ.

Классификація элементовъ.

216. Путемъ тщательнаго изученія свойствъ элементовъ *Менделѣевъ* пришелъ къ слѣдующему существенному выводу: Характеръ элемента, проявляющійся въ его физическихъ и химическихъ свойствахъ, опредѣляется положеніемъ, которое онъ занимаетъ въ системѣ, и преимущественно четырьмя соседними окружающими его элементами—аналогами. Если элементъ стоитъ въ четномъ ряду, аналогами его являются элементы ближайшихъ верхняго и нижняго четныхъ рядовъ; то же самое и для нечетныхъ рядовъ. Зная, слѣдовательно, свойства элемента, можно опредѣлить его мѣсто въ системѣ. Пояснимъ это примѣрами.

Элементъ бериллій съ одной стороны во многомъ сходенъ съ алюминіемъ, съ другой стороны—съ магніемъ; поэтому долго оставался нерѣшеннымъ вопросъ, имѣеть ли его окисель формулу BeO или Be₂O₃. Анализомъ установлено, что 9.4 вѣсовыхъ частей Be соединяются съ 16 вѣсовыми частями O; при формулѣ BeO его атомный вѣсъ долженъ быть равенъ 9.4, при формулѣ Be₂O₃ ра-

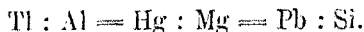
вень $\frac{3}{2} \times 9.4 = 14.1$. При атомномъ вѣсѣ 14.1 берилліи долженъ стоять между азотомъ и кислородомъ; азотъ и элементы группы сѣры образуютъ только кислотные окислы; поэтому и окись бериллія должна была бы представлять собою кислотный ангидридъ, чего на самомъ дѣлѣ не наблюдается, такъ какъ окись бериллія основной окисель. Съ атомнымъ вѣсомъ 14.1 берилліи не имѣлъ бы мѣста въ системѣ. Если же принять атомный вѣсъ бериллія 9.4, онъ помѣщается въ горизонтальномъ ряду между сильно основнымъ литіемъ и слабо кислотнымъ боромъ; подъ нимъ стоитъ магній, съ которымъ онъ имѣетъ большую аналогію. Такимъ образомъ берилліи вполне подходитъ къ этому мѣсту въ системѣ, т. е. онъ обладаетъ тѣми свойствами, которыя долженъ имѣть элементъ, стоящій на этомъ мѣстѣ (см. таблицу). Свойства Be относятся къ свойствамъ Li, какъ свойства B къ свойствамъ Be, т. е. въ видѣ пропорціи: $Be : Li = B : Be$. Подобно тому, какъ Li даетъ болѣе основной окисель, чѣмъ Be, точно также основной характеръ у окиси бериллія сильнѣе выраженъ, чѣмъ у окисла бора; наконецъ, хлористый берилліи болѣе летучъ, чѣмъ хлористый литій, хлорный боръ болѣе летучъ, чѣмъ хлористый берилліи.

Далѣе по пропорціи $Be : Mg = Li : Na = B : Al$, окись бериллія обладаетъ менѣе основнымъ характеромъ, чѣмъ MgO , Li_2O менѣе чѣмъ Na_2O , B_2O_3 менѣе чѣмъ Al_2O_3 . Фтористый берилліи растворимъ въ водѣ; фтористый магній не растворимъ; точно также BF_3 растворимъ въ водѣ, AlF_3 не растворяется.

Наконецъ имѣемъ $Be : Al = Li : Mg = B : Si$. Гидраты окисей Be и Al весьма сходны между собою; они представляютъ собою хлопьевидные осадки, растворимые въ щелочахъ. На оба металла азотная кислота почти не дѣйствуетъ; оба они растворяются съ выдѣленіемъ водорода въ щелочахъ; хлористыя соединенія ихъ получаются однимъ и тѣмъ же способомъ изъ окисныхъ соединеній (нагрѣваніе съ углемъ въ струѣ хлора). Li и Mg также въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ представляютъ аналогію; фосфорнолитіевая и углелитіевая соли подобно тѣмъ же солямъ магнія, и въ противоположность этимъ же солямъ другихъ металловъ первой группы, въ водѣ трудно растворимы. Далѣе, B и Si образуютъ неразлагающіяся при накаливаніи окислы и соли; ихъ фтористыя соединенія разлагаются одинаково водою, и т. д.

Положеніе, занимаемое берилліемъ въ періодической системѣ, было тѣмъ подтверждено и непосредственно, опредѣленіемъ плотности пара хлористаго бериллія, отвѣчающей формулѣ $BeCl_2$.

Другимъ примѣромъ можетъ служить таллій, анаморичный по свойствамъ и соединеніямъ съ одной стороны со щелочными металлами, съ другой стороны съ алюминіемъ, отчасти со свинцомъ и ртутью. По атомному вѣсу мѣсто его въ группѣ алюминія, между ртутью и свинцомъ. Это положеніе его въ системѣ оправдывается слѣдующимъ соотношеніемъ свойствъ элементовъ:



Высшія кислородныя соединенія представляютъ безспорно требующую аналогію, такъ какъ попарно, согласно пропорціи, они обладаютъ одинаковыми свойствами. Al_2O_3 и Tl_2O_3 имѣютъ слабо основной характеръ, HgO и MgO болѣе основной характеръ, PbO_2 и SiO_2 обладаютъ слабобазисными свойствами. Таллій, ртуть и свинецъ образуютъ низшіе окислы съ сильно основнымъ характеромъ (Tl_2O , Hg_2O , PbO), чего не наблюдается у алюминія, магнія и кремнія. По основнымъ свойствамъ Tl_2O можно сравнить съ K_2O , PbO съ CaO , ($Tl : K = Pb : Ca$; см. таблицу). Что касается физическихъ свойствъ, то по летучести Tl стоитъ между ртутью и свинцомъ.

Примѣненіе періодической системы для установленія атомнаго вѣса элементовъ, для которыхъ извѣстенъ только эквивалентный вѣсъ.

217. Примѣромъ можетъ служить рѣдкій элементъ индій. Для него, при установкѣ періодической системы, былъ извѣстенъ только эквивалентный вѣсъ, полученный посредствомъ анализа хлористаго соединенія, т. е. было извѣстно, что 38 вѣсовыхъ частей индія соединяются съ 35.5 вѣсовыми частями хлора. Если бы это число представляло собою и атомный вѣсъ, формула окиси индія была бы In_2O , и онъ долженъ былъ бы занять мѣсто, занимаемое въ настоящее время калиемъ. Мѣсто это въ системѣ было однако уже занято; съ другой стороны окись индія имѣетъ лишь слабо основные свойства, тогда какъ, находясь въ первой группѣ, индій долженъ былъ бы давать окисель съ сильно основными свойствами. Если бы атомный вѣсъ былъ равенъ 76, и окись выражалась бы формулой InO , индій долженъ былъ бы стоять въ таблицѣ между As и Se ; окись его не имѣла бы въ такомъ случаѣ составъ InO , но выражалась бы формулой In_2O_5 или In_2O_3 и обладала бы слабо кислотными свойствами; наконецъ въ системѣ нѣтъ мѣста для эле-

мента съ атомнымъ вѣсомъ 76 и окисью InO . Если же окиси индія дать формулу In_2O_3 , атомный вѣсъ индія долженъ быть равенъ 114. Для элемента съ окисломъ M_2O_3 въ системѣ дѣйствительно есть свободное мѣсто между $\text{Cd}=112$ и $\text{Sn}=119$. Такимъ же образомъ, какъ для окисловъ M_2O и MO , можно убѣдиться въ томъ, что и при составѣ окисла InO_2 , In_2O_5 , InO_3 и т. д. индіи не находятъ мѣста въ системѣ. Поэтому остается только дать окиси индія формулу In_2O_3 , при атомномъ вѣсѣ 114.

Посмотримъ, отвѣчаютъ ли свойства индія и его соединений определенному такимъ образомъ положенію его въ періодической системѣ. Ближайшими аналогами его въ этомъ случаѣ являются кадмій и олово. Окислы обонхъ этихъ элементовъ легко возста-навливаются; тоже самое наблюдается и для окиси индія. Далѣе, сравненіе свойствъ металловъ:

Ag , Cd , In , Sn , Sb , (7 рядъ),

показываетъ, что температура плавленія серебра выше, чѣмъ кадмій; точно также сурьма плавится при болѣе высокой температурѣ, чѣмъ олово, т. е.

$\text{Ag} > \text{Cd}$; $\text{Sn} < \text{Sb}$.

Поэтому, индіи, если его мѣсто въ этомъ ряду, долженъ имѣть наиболѣе низкую температуру плавленія. И дѣйствительно, индіи плавится при 176° . Аналогія наблюдается и въ цвѣтѣ металловъ: серебро, кадмій, олово—бѣлаго цвѣта, какъ и индіи. То же соотношеніе представляютъ и удѣльные вѣса; удѣльный вѣсъ кадмій 8.6, удѣльный вѣсъ серебра 10.5, т. е. разность равна 1.9. Разность между удѣльными вѣсами олова и сурьмы, напротивъ, не велика и равна $7.3 - 6.7 = 0.6$. Если индіи находится между этими двумя парами элементовъ, удѣльный вѣсъ его долженъ быть меньше средняго ариометического удѣльныхъ вѣсовъ кадмій и олова, т. е. меньше $\frac{8.6 + 7.3}{2} = 7.9$. Въ дѣйствительности удѣльный вѣсъ индія найденъ равнымъ 7.42.

По положенію въ періодической системѣ, окись индія должна имѣть слабоосновныя свойства, болѣе слабыя, чѣмъ у окисей кадмій и таллія (Tl_2O_3), такъ какъ Cd помѣщается слѣва, талліи ниже въ системѣ (215), и болѣе сильныя, чѣмъ окись алюминія Al_2O_3 , и окись олова SnO_2 . И это условіе соблюдено, такъ какъ окислы алюминія и олова, вслѣдствіе ихъ слабокислотнаго характера, рас-

творяются въ щелочахъ, съ образованіемъ опредѣленныхъ соединений, тогда какъ окиси кадмія и таллія въ щелочахъ нерастворимы, и обладаютъ яснымъ основнымъ характеромъ. Окись индія растворима въ щелочахъ, но не образуетъ съ ними опредѣленныхъ соединений.

Въ пользу положенія индія между кадміемъ и оловомъ говорить, наконецъ, и отношеніе солей индія къ сѣроводороду, такъ какъ онѣ осаждаются сѣроводородомъ изъ кислаго раствора, подобно солямъ кадмія и олова.

Предсказаніе свойствъ неизвѣстныхъ элементовъ.

218. Когда *Менделѣевымъ* была установлена періодическая система элементовъ, галлій и германій (5-ый рядъ) не были еще извѣстны; тѣмъ не менѣе на основаніи свойствъ аналоговъ *Менделѣевъ* предсказалъ свойства этихъ элементовъ. 13 лѣтъ спустя *Винклеръ* открылъ элементъ съ атомнымъ вѣсомъ 72 (элементъ съ этимъ атомнымъ вѣсомъ *Менделѣевъ* называлъ экасилиціемъ, имѣя въ виду его аналогію съ силиціемъ, *Винклеръ* называлъ его германіемъ); оказалось, что предсказанныя свойства экасилиція близко совпали съ дѣйствительными свойствами германія, какъ видно изъ слѣдующаго сопоставленія:

Предсказанныя <i>Менделѣевымъ</i> свойства экасилиція.	Найденныя <i>Винклеромъ</i> свойства германія.
1. Атомный вѣсъ долженъ быть арифметическимъ среднимъ атомныхъ вѣсовъ четырехъ аналоговъ, Si, Sn, Zn, Se, т. е. $\frac{1}{4}(28.4+118.5+65.4+79.1)=72.8$.	1. Атомный вѣсъ 72.
2. Удѣльный вѣсъ опредѣленный, какъ выше указано для индія, долженъ быть равенъ 5.5.	2. Удѣльный вѣсъ 5.469 при 20°.
3. Атомный объемъ долженъ быть среднимъ между атомными объемами Sn(18) и Sn(16), т. е. немного больше 13.	3. Атомный объемъ 13.1.
4. Такъ какъ экасилицій находится въ нечетномъ ряду, онъ долженъ давать металлоорганическія соединения. По аналогіямъ температура кипѣнія $\text{Es}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ должна быть 160°, удѣльный вѣсъ 0.96.	4. Металлоорганическія соединения получены; $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ кипитъ при 160° удѣльный вѣсъ его немного менѣе 1.
5. Кислотныя свойства EsO_2 должны быть сильнѣе кислотныхъ свойствъ SnO_2 .	5. У GeO_2 вполнѣ отсутствуютъ основныя свойства, которыя отчасти наблюдаются у SnO_2 .

Предсказанія Менделѣевымъ свойства окисленія.	Найденныя Вилклеромъ свойства германія.
6. Удельный вѣсъ EsO_2 долженъ быть равенъ 4.7.	6. Удельный вѣсъ GeO_2 4.703 при 18° .
7. Подобно окисламъ In и As EsO_2 долженъ легко восстанавливаться.	7. GeO_2 при нагреваніи съ углемъ или въ струѣ водорода легко восстанавливается до металла.
8. EsS_2 , по аналогіи съ SnS_2 , вѣроятно, растворяется въ NH_4SH	8. GeS_2 легко растворяется въ NH_4SH .
9. EsCl_3 —жидкость, кипищая ниже 100° (такъ какъ температура кипѣнія SnCl_3 57° , SnCl_4 115°), уд. вѣса 1.9.	9. GeCl_4 жидкость, кипищая при 86° ; удельный вѣсъ равенъ 1.897.
10. Такъ какъ K_2SnF_6 легче растворяется въ водѣ, чѣмъ K_2SiF_6 , то и растворимость K_2EsF_6 должна быть больше растворимости K_2SiF_6 .	10. K_2SiF_6 въ водѣ почти нерастворимъ; K_2GeF_6 растворяется въ 34 ч. кипищей воды.

Примѣненіе періодической системы для исправленія атомныхъ вѣсовъ.

219. Въ группѣ платиновыхъ металловъ *Берцелиусъ* и *Фремй* дали слѣдующіе атомные вѣса: Os 199; Pt 198; Ir 197. Въ такомъ порядкѣ эти металлы, однако, не могутъ войти въ періодическую систему, такъ какъ, по аналогіи съ желѣзомъ и рутеніемъ, осмій долженъ стоять впереди платины и придія, т. е. имѣть наименьшій вѣсъ изъ этихъ трехъ элементовъ; съ другой стороны, Pt ближе всего подходитъ къ Pd, а потому должна имѣть высшій атомный вѣсъ. Подробныя изслѣдованія *Зейберта*, дѣйствительно, показали, что осмій имѣетъ атомный вѣсъ 191, придій—193.0, и платина—194.8, согласно принятому положенію ихъ въ періодической системѣ.

Правильное измѣненіе физическихъ свойствъ съ увеличеніемъ атомныхъ вѣсовъ.

Измѣненія физическихъ свойствъ нагляднѣе всего представлены въ графической таблицѣ *Лотара Мейера*, въ которой атомные вѣса нанесены на оси абсциссъ, атомные объемы на оси ординатъ (см. рис. 61).

Въ этой таблицѣ прежде всего бросается въ глаза правильное увеличеніе и уменьшеніе атомныхъ объемовъ. Въ началѣ каждаго періода атомный объемъ имѣетъ максимальную величину, въ срединѣ большого періода (у элементовъ 8-ой группы) достигаетъ ми-

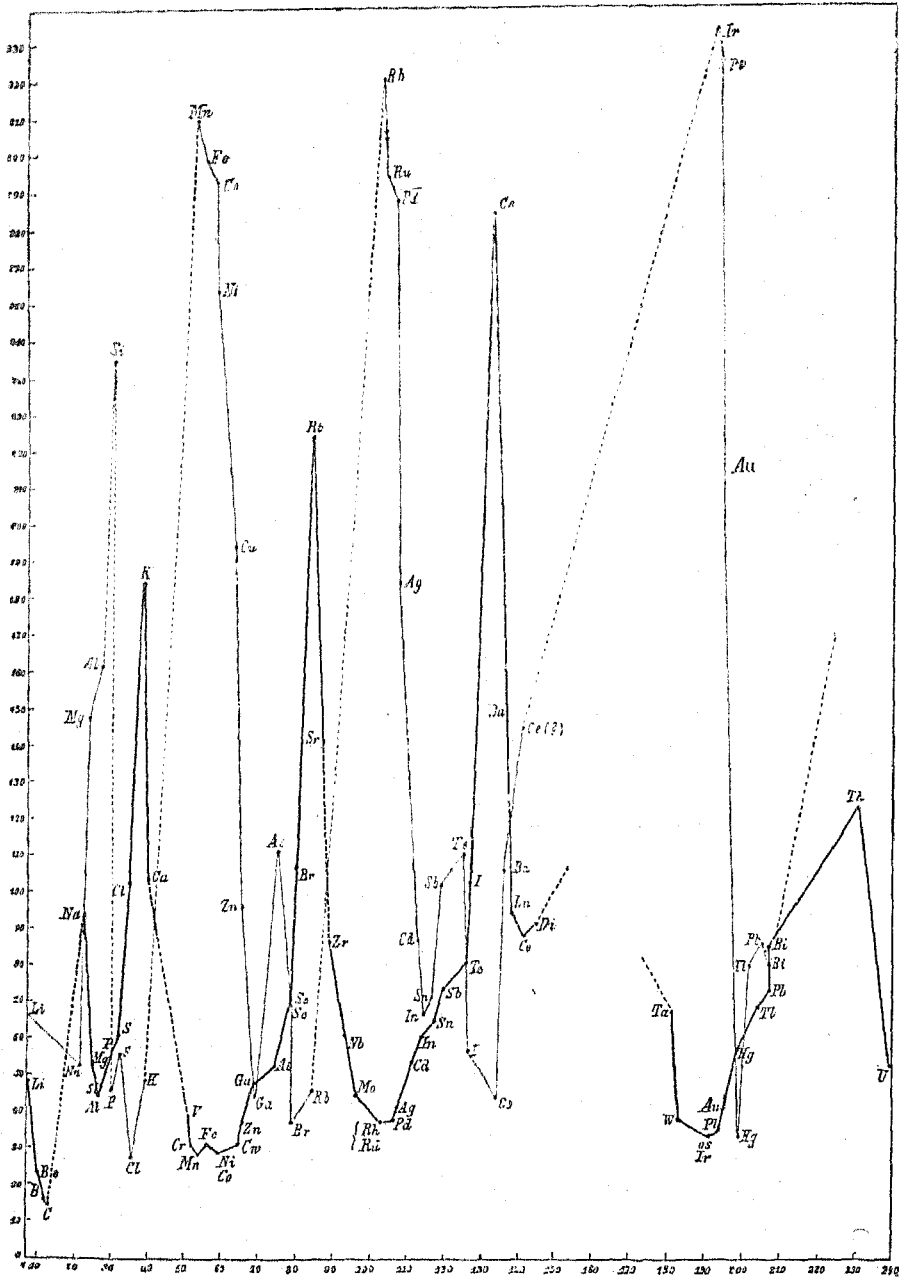


Рис. 61. Графическое изображение периодической системы элементов Лотара Мейера (взяты атомные объемы и атомные веса).

нимума, затѣмъ снова увеличивается. Нисходящимъ отрѣзкамъ кри-
вой отвѣчаютъ трудно плавящіеся элементы, восходящимъ отрѣз-
камъ — хрупкіе элементы. Далѣе, восходящіе отрѣзки отвѣчаютъ
элементамъ газообразнымъ и легкоплавкимъ, нисходящіе около ми-
нимума — трудно плавящимся элементамъ. На нисходящихъ отрѣз-
кахъ помѣщаются электроположительные элементы, на восходящихъ —
электроотрицательные. Такимъ образомъ періодичность физическихъ
свойствъ представляется вполне наглядно.

220. Открытіе періодической системы снова выдвинуло впередъ старин-
ный вопросъ о единствѣ матеріи.

Паразитальная зависимость всѣхъ свойствъ элементовъ отъ ихъ атом-
наго вѣса несомнѣнно указываетъ на особую первичную матерію; какія мо-
гутъ быть свойства этой первичной матеріи, до сихъ поръ ничего сказать
нельзя. Въ 1815 г. *Пру* принималъ за эту матерію водородъ, такъ какъ
атомные вѣса многихъ элементовъ — принятые въ то время — при атомномъ
вѣсѣ водорода, равномъ единицѣ, представляли собою цѣлыя числа. Впо-
слѣдствіи точнѣе опредѣленіи атомныхъ вѣсовъ, произведенныя главнымъ
образомъ *Стасомъ* для разъясненія этой гипотезы, показали ея несосто-
тельность.

221. Періодическая система элементовъ представляетъ собою одно изъ
наиболѣе блестящихъ открытій въ области неорганической химіи, и всегда
сохранитъ свое огромное значеніе, особенно въ виду того, что она пред-
ставляетъ собою классификацію, основанную на твердо установленном за-
конѣ періодичности свойствъ элементовъ въ зависимости отъ атомныхъ вѣ-
совъ, и способную къ дальнѣйшему развитію, сообразно съ новѣйшими ус-
лѣхами науки. Примѣромъ такого дальнѣйшаго развитія въ послѣдніе годы
можетъ служить введеніе новой, аргонной или нулевой группы, и затѣмъ
измѣненіе расположенія рѣдкихъ элементовъ, предложенное *Браунеромъ* ¹⁾.

Л и т і и.

222. Литій не встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи; въ
видѣ соединеній онъ весьма распространенъ, хотя всегда въ самыхъ малыхъ
количествахъ. Литій содержится во многихъ минеральныхъ водахъ. Встрѣ-
чается главнымъ образомъ въ видѣ силиката лепидолита или литіевой
слюда, въ видѣ соли фосфорной кислоты въ трифиллинѣ, въ соединеніи
съ алюминіемъ, натріемъ и фторомъ въ видѣ амблигонита. Наконецъ,
литій встрѣчается въ золахъ нѣкоторыхъ растений, напр., табака, что указы-
ваетъ и на вѣроятное содержаніе его въ почвѣ. Присутствіе его во многихъ
минералахъ установлено спектральнымъ анализомъ.

Изъ лепидолита литій получается слѣдующимъ образомъ. Лепидолитъ
сплавляется, и сплавленный выливается въ холодную воду, послѣ чего онъ
дѣлается весьма хрупкимъ и легко разлагается соляной кислотой; мелко ис-

¹⁾ Этотъ параграфъ значительно сокращенъ и измѣненъ.

толченную массу кипятить съ соляной кислотой, и изъ полученнаго раствора (послѣ удаленія фильтрованіемъ кремниевой кислоты) осаждаютъ угленатріевою солью Са, Al, Mg и т. д. Въ растворѣ остаются литій и остальные щелочные металлы. При подкисленіи и выпариваніи этого раствора получается густая масса, и изъ нея извлекаютъ хлористый литій спиртомъ, въ которомъ хлористыя соединенія натрія и калия не растворимы.

Металлическій литій получается посредствомъ электролиза сплавленнаго хлористаго литія. Онъ представляетъ собою наиболѣ легкій изъ всѣхъ металловъ; удѣльный вѣсъ его всего 0.59, такъ что плаваетъ даже на поверхности керосина. Металлическій литій серебристоблѣаго цвѣта, на воздухѣ быстро тускнѣетъ. Температура плавленія его 180°. При нагреваніи на воздухѣ сгораетъ въ окисъ литія. При обыкновенной температурѣ окисляется труднѣе натрія и калия. Воду литій разлагаетъ съ выдѣленіемъ водорода, но выдѣляющагося при этомъ тепла не достаточно для сплавленія металла.

Окисъ литія (литіи) Li_2O и гидратъ окиси литія (ѣдкій литіи) LiOH . Окисъ литія образуется при сильномъ прокалываніи азотнолитіевой соли; въ водѣ медленно растворяется съ образованіемъ гидрата окиси литія, представляющаго собою бѣлую кристаллическую массу, напоминающую ѣдкій натрѣ; водный растворъ обладаетъ сильно щелочной реакціей.

Хлористый литій LiCl кристаллизуется въ видѣ правильныхъ октаэдровъ, не содержащихъ кристаллизаціонной воды. Ниже 0° кристаллизуется съ двумя молекулами кристаллизаціонной воды; очень легко растворяется въ водѣ и расплывается во влажномъ воздухѣ.

Углекислотная соль Li_2CO_3 , въ противоположность солямъ угольной кислоты съ другими щелочными металлами, трудно растворима въ водѣ (въ 100 вѣс. ч. воды при 18° растворяются 0.769 вѣс. ч.), и осаждается поэтому изъ концентрированнаго раствора хлористаго литія растворомъ углекислотной соли.

Фосфорнолитіевая соль Li_3PO_4 тоже мало растворима въ водѣ (1 вѣс. ч. въ 25.39 вѣс. ч. воды), тогда какъ тѣ же соли другихъ щелочныхъ металловъ въ водѣ легко растворимы. Этой солью пользуются для открытія литія. Спектръ литія состоитъ изъ двухъ красныхъ линій, изъ которыхъ одна особенно яркая.

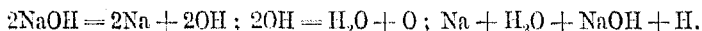
Н а т р і й.

223. Натрій встрѣчается въ природѣ въ большихъ количествахъ, и вообще сильно распространенъ. Онъ входитъ въ составъ безчисленныхъ силикатовъ, при вывѣтриваніи которыхъ попадаетъ въ почвенный слой, переходитъ изъ него въ растенія, и затѣмъ въ организмы животныхъ. Азотнонатріевая соль известна подѣ названіемъ чилийской селитры, хлористый натрій—подѣ названіемъ поваренной и каменной соли, угленатріевая соль—подѣ названіемъ соды; соединеніе фтористаго натрія съ фтористымъ алюми-

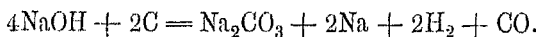
нiемъ встрѣчается въ Гренландiи и называется криолитомъ (ледяной камень). Поваренная соль NaCl составляетъ главную массу солей морской воды. Вода нѣкоторыхъ озеръ, напр., Мертваго моря въ Палестинѣ и Соленаго озера въ Соединенныхъ Штатахъ, представляетъ собою почти насыщенный растворъ поваренной соли.

Металлическiй натрiй впервые полученъ въ 1807 г. Дэви электролизомъ расплавленнаго ѣдкаго натра. Дэви показалъ, что образующiйся металлическiй натрiй при красномъ каленiи улетучивается, чѣмъ и пользуются для отдѣленiя натрiя. Гэй-Люссакъ и Тенаръ получили его нагреваемъ до бѣлаго каленiя ѣдкаго натра съ желѣзными опилками. Первый изъ этихъ способовъ, въ виду сравнительной дешевизны электрической энергiи, применяется въ настоящее время въ технику для полученiя натрiя ¹⁾.

Для этой цѣли нагреваютъ ѣдкiй натръ немного выше точки плавленiя; образующiйся на катодѣ металлъ отдѣляется отъ анода посредствомъ тонкой желѣзной сѣтки. На анодѣ выделяются гидроксиды, распадающiеся на воду и кислородъ, выделяющiйся въ газообразномъ состоянiи. Образующаяся вода растворяется въ расплавленной массѣ, дѣйствуетъ на полученный на катодѣ натрiй, причѣмъ половина натрiя съ выдѣленiемъ водорода снова даетъ ѣдкiй натръ; такимъ путемъ утилизируется не болѣе 50% электрической энергiи. Если во время электролиза температура была слишкомъ высокая, натрiй растворяется въ расплавленной массѣ и снова окисляется на анодѣ. Процессъ выражается слѣдующими уравненiями:



Другой техническiй способъ заключается въ прокалыванiи ѣдкаго натра со смѣсью желѣза и мелкаго порошка угля, получаемую при прокалыванiи окиси желѣза со смолою. Желѣзо прибавляется для удержанiя угля въ массѣ расплавленнаго ѣдкаго натра. Реакцiя идетъ по уравненiю:



и ведется въ желѣзныхъ ретортахъ. Образующiйся металлическiй натрiй улетучивается и спускается въ неглубокихъ, плоскихъ желѣзныхъ приемникахъ подъ слоемъ нефтянаго масла. Для очищенiя онъ переплавляется подъ керосиномъ, продавливаясь черезъ хол-

¹⁾ Электролитическiе способы полученiя натрiя очень разнообразны. Грubaу получалъ натрiй электролизомъ сплавленнаго хлористаго натрiя. Кастнеръ получаетъ натрiй и калий электролизомъ ѣдкихъ щелочей при низкой температурѣ со ртутными катодами.

нѣвые мѣшки, и отливается въ видѣ плитъ, которыя затѣмъ рѣжутся на куски, или же отливается непосредственно въ видѣ палочекъ и въ такомъ видѣ поступаетъ въ продажу ¹⁾).

Металлическій натрій серебристобѣлаго цвѣта, плавится при 95,6° и кипитъ при 900°, превращаясь въ безцвѣтный паръ. При обыкновенной температурѣ онъ очень мягокъ и легко рѣжется ножомъ; его можно также легко продавить черезъ узкое отверстіе и получить такимъ образомъ въ видѣ проволоки. При 13,5° удѣльный вѣсъ натрія 0,9735.

Молекула натрія состоитъ только изъ одного атома, что доказывается опредѣленіемъ депрессіи его раствора въ оловѣ. Молекулы многихъ другихъ металловъ также состоятъ изъ одного атома.

Во влажномъ воздухѣ блестящая металлическая поверхность сѣваго разрѣза натрія быстро тускнѣетъ. Въ воздухѣ, высушенномъ фосфорнымъ ангидридомъ, натрій долго сохраняетъ свой металлическій блескъ. Натрій можно сплавлять на воздухѣ и даже нагревать выше температуры плавленія; загорается онъ только при болѣе сильномъ нагреваніи и сгораетъ тогда интенсивно желтымъ пламенемъ (особенно въ атмосферѣ кислорода). Воду натрій разлагаетъ съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ ѣдкаго натра; если удержать бѣгающій при этомъ по водѣ кусочекъ натрія на одномъ мѣстѣ (напр., положивъ его на фильтровальную бумагу, или на кусокъ льда), выдѣляющійся водородъ загорается вслѣдствіе развивающагося при реакціи тепла.

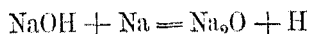
Натрій находитъ большое примѣненіе въ лабораторной практикѣ и въ техникѣ; имъ пользуются нерѣдко для полученія различныхъ элементовъ изъ ихъ окисловъ. Натрій служитъ восстановителемъ при полученіи алюминія, магнія, кремнія и др. Кроме того онъ часто примѣняется для различныхъ цѣлей въ органической химіи.

Окислы и гидратъ окисн натрія.

224. При сжиганіи натрія въ сухомъ кислородѣ получается смѣсь двухъ окисловъ, окисн натрія или натра Na_2O и перекиси

¹⁾ Н. Н. Векстовъ показалъ, что металлическій алюминій восстанавливаетъ при прокаливаніи гидраты щелочныхъ металловъ, образуя алюминаты: $2\text{KHO} + \text{Al} = \text{KAlO}_2 + \text{K} + \text{H}_2$. При этомъ получается только половина щелочного металла въ свободномъ состояніи.

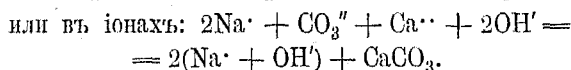
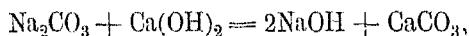
натрія Na_2O_2 . Окись натрія образуется также при прокаливаниі ѣдкаго натра съ металлическимъ натріемъ: ¹⁾



и представляет собою сѣроватую массу, образующую съ водою, съ обильнымъ выдѣленіемъ тепла, ѣдкій натръ, NaOH .

Перекись натрія Na_2O_2 получается при нагреваніи натрія въ струѣ кислорода до тѣхъ поръ, пока кислородъ еще соединяется съ натріемъ; съ водою перекись натрія образуетъ гидратъ $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Приготавливается въ технику, такъ какъ съ разбавленными кислотами образуетъ перекись водорода и представляет собою энергичный окислитель.

Гидратъ окиси натрія, водная окись натрія или ѣдкій натръ NaOH образуется, съ выдѣленіемъ натрія, при пропусканиі водорода черезъ окись натрія. Обычный способъ полученія ѣдкаго натра состоитъ въ обмѣнномъ разложеніи угленатріевой соли и гашеной извести:



Такъ какъ произведеніе растворимости (73) CaCO_3 очень мало, іоны $\text{Ca}\cdot\cdot$ и CO_3'' соединяются, и происходитъ осажденіе CaCO_3 . Для полноты разложенія Na_2CO_3 берется избытокъ гашеной извести; растворъ однако не долженъ содержать большого избытка $\text{Ca}(\text{OH})_2$; онъ и безъ того заключаетъ въ себѣ большое количество іоновъ OH , поэтому содержаніе іоновъ Ca должно быть по возможности малое, произведеніе же растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигается уже при очень малой концентраціи іоновъ Ca .

При выпариваніи раствора получается твердый ѣдкій натръ, поступающій въ продажу въ видѣ палочекъ или кусковъ. Онъ представляет собою лучистокристаллическую бѣлую массу, и въ высшей степени гигроскопиченъ. Въ водѣ растворяется со значи-

¹⁾ При этой реакціи тепло поглощается. Эта реакція обратима, такъ какъ, по даннымъ Н. П. Бекетова, безводная окись натрія при нагреваніи реагируетъ съ водородомъ, выдѣляя натрій:



что сопровождается выдѣленіемъ тепла (около 3 тысячъ калорій, такъ какъ $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ даетъ около 85½ тысячъ калорій, а $\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ развиваетъ 32½ тысячъ калорій).

тельнымъ выдѣленіемъ тепла: Ёдкій натръ—очень сильное основаніе, примѣняемое въ технику въ большихъ количествахъ, напр., въ мыловареніи.

Соли натрія.

225. Соли натрія имѣютъ большое техническое значеніе; многія изъ нихъ приготовляются въ огромныхъ количествахъ. Исходнымъ матеріаломъ служитъ обыкновенно поваренная соль.

Хлористый натрій, NaCl, поваренная соль, встрѣчается въ видѣ огромныхъ залежей каменной соли, напр., въ Стасфуртѣ, около Велички въ Галиціи, въ Рейхенгаллѣ, около Илецкой заставы въ Оренбургской губ. и въ Бахмутскомъ уѣздѣ Екатеринославской губерніи.

Большія количества хлористаго натрія добываются изъ морской воды и изъ соляныхъ источниковъ. Для выдѣленія его изъ морской воды въ теплыхъ странахъ (напр., на побережьи Средиземнаго моря, въ Крыму и т. д.) морскую воду отводятъ въ плоскіе бассейны, въ которыхъ подъ вліяніемъ солнечнаго тепла происходитъ испареніе воды и выдѣленіе почти чистой поваренной соли. По мѣрѣ сгущенія рассола выдѣляются и остальные соли морской воды, очищаемыя затѣмъ заводскимъ способомъ. Въ странахъ съ холоднымъ климатомъ (напр., на берегахъ Бѣлаго моря), морскую воду вымораживаютъ въ плоскихъ бассейнахъ, причемъ выдѣляется чистый ледъ, не содержащій соли, а изъ остающагося рассола затѣмъ вываривается соль.

Наконецъ въ странахъ съ умѣреннымъ климатомъ соль получаютъ изъ рассоловъ вываркой, послѣ предварительнаго сгущенія слабыхъ, обыкновенно, рассоловъ соляныхъ источниковъ въ градирняхъ (рис. 62).

Градири представляютъ собою кучи хвороста, уложеннаго между вертикальными и горизонтальными деревянными стойками. Длина градирни достигаетъ иногда нѣсколькихъ верстъ. Подъ хворостомъ, вдоль градирни, расположены желоба, въ которые накачиваютъ рассоль. Переливаясь черезъ края этихъ желобовъ, рассоль распредѣляется по хворосту, и на большой его поверхности происходитъ быстрое испареніе воды. Сгущенный такимъ образомъ до извѣстной степени рассоль собирается въ желобахъ, помѣщенныхъ подъ градирнею, и поступаетъ въ солеварни, для выварки соли. Поваренная соль почти одинаково растворима въ холодной и

горячей водѣ; поэтому она кристаллизуется при охлажденіи раствора, но выдѣляется по мѣрѣ выпариванія насыщеннаго раствора.

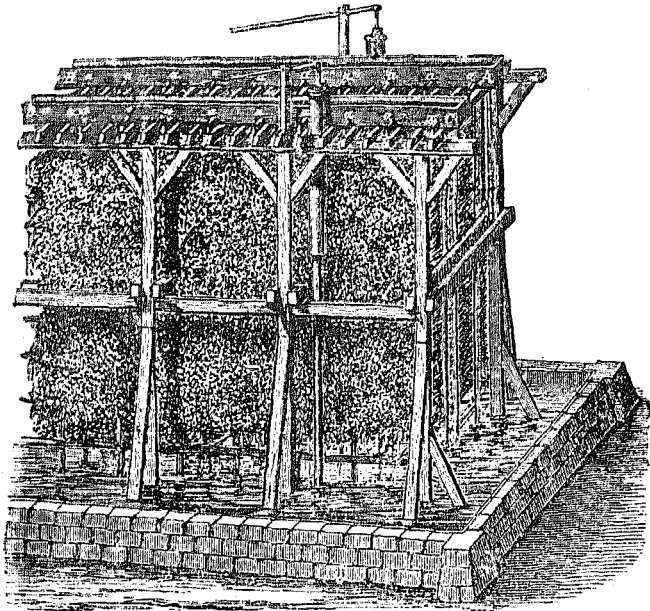


Рис. 62. Градирня.

и выгребается изъ чреновъ во время варки. Полученная при этой первой кристаллизацин соль, конечно, не вполне чиста; она содержитъ примѣсь хлористаго магнія и потому гигроскопична. Для очищенія она растворяется въ водѣ и перекристаллизовывается.

Химически чистый хлористый натрій получается пропускаемъ хлористаго водорода въ насыщенный растворъ поваренной соли, или прибавленіемъ къ нему концентрированной соляной кислоты, причемъ выдѣляется химически чистый хлористый натрій, такъ какъ въ соляной кислотѣ онъ гораздо менѣе растворимъ, чѣмъ въ водѣ. (205).



Рис. 63. Кристаллы поваренной соли.

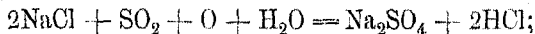
Поваренная соль кристаллизуется въ кубахъ; при медленномъ испареніи раствора они группируются въ поля четырехгранна пирамиды (рис. 63). Уд. вѣсъ ея 2.16; плавится при 776°. При 0° въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды растворяется 36 вѣсовыхъ частей NaCl, при 100° 39 вѣсо-

вых частей; насыщенный раствор содержит около 26⁰/₀ соли. Кристаллы поваренной соли часто заключают в себя маточный раствор, чѣмъ и объясняется трескъ такихъ кристалловъ при нагрѣваніи. При охлажденіи ниже 10° изъ насыщеннаго раствора выдѣляются кристаллы состава NaCl + H₂O, теряющіе йоду при 0°. Химически чистый хлористый натрій не гигроскопиченъ. Поваренная соль нерастворима въ абсолютномъ спиртѣ.

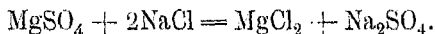
Бромистый натрій NaBr и іодистый натрій NaJ легче растворимы въ водѣ, чѣмъ NaCl. Изъ горячихъ растворовъ кристаллизуются безъ воды въ видѣ кубовъ, ниже 30° въ видѣ ромбоидальныхъ кристалловъ съ двумя молекулами воды. NaBr трудно растворимъ въ спиртѣ, NaJ въ немъ растворяется легко.

Сѣрноватистонатріевая соль (гипосульфитъ) Na₂S₂O₃ + 5H₂O употребляется въ фотографіи, служитъ антихлоромъ (81) и применяется для титрованія іода (93). Плавится при 45° въ кристалли-зационной водѣ и легко образуетъ пересыщенные растворы.

Сѣрнатріевая соль Na₂SO₄ · 10H₂O (sal mirabile Glauberi, глауберова соль), можетъ быть получена различными способами: 1) нагрѣваніемъ поваренной соли съ крѣпкой сѣрной кислотой; 2) пропусканіемъ черезъ поваренную соль смѣсь воздуха, сѣрнистаго газа и водяного пара (способъ *Liquirivca*):

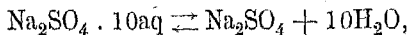


3) обмѣннымъ разложениемъ сѣрномagneвой соли и хлористаго натрія при низкой температурѣ (зимой):



Послѣдній способъ применяется въ Стасфуртѣ, въ виду мѣст-ныхъ большихъ залежей сѣрномagneвой соли.

При обыкновенной температурѣ сѣрнатріевая соль кристалли-зуется съ 10 молекулами воды; выше 33° она превращается въ смѣсь раствора соли и безводной соли; ниже 33° снова образуется Na₂SO₄ · 10H₂O; поэтому въ системѣ:



температура 33° представляетъ собою переходную температуру. Въ связи съ этимъ растворимость сѣрнатріевой соли въ водѣ при 33° рѣзко измѣняется; ниже 33° растворимость съ повышеніемъ температуры увеличивается, выше 33° она съ повышеніемъ темпе-ратуры медленно уменьшается.

Сѣрнонатріевая соль легко образуетъ пересыщенные растворы: растворъ, насыщенный при 33°, можетъ быть охлажденъ до обыкновенной температуры, безъ выдѣленія соли, если только слѣдить за тѣмъ, чтобы въ него не попали кристаллики соли, отъ приобщенія котораго весь растворъ сразу кристаллизуется.

На воздухѣ прозрачные кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вывѣтриваются, т. е. выдѣляютъ водяной паръ и превращаются въ бѣлую, порошковатую массу. Вывѣтриваніе обуславливается очевидно тѣмъ, что упругость пара кристаллизационной воды больше упругости водяного пара воздуха. Если, наоборотъ, кристаллы поглощаютъ водяной паръ изъ воздуха, они расплываются.

Найдено однако, что правильно развитый и совершенно цѣлый кристаллъ сѣрнонатріевой соли не вывѣтривается; но разъ въ какой либо части кристалла началось вывѣтриваніе, оно распространяется по всему кристаллу. Правило фазъ даетъ удовлетворительное объясненіе этого явленія. Въ соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ мы имѣемъ два вещества, Na_2SO_4 и H_2O ; воздухъ и не вывѣтрившійся кристаллъ образуютъ двѣ фазы, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ и H_2O (влажность воздуха). По уравненію $P + F = B + 2$ (71) система эта имѣетъ двѣ степени свободы, т. е. упругость водяного пара и температура могутъ быть взяты произвольно (въ известныхъ предѣлахъ). Когда кристаллъ начинаетъ вывѣтриваться, прибавляется третья фаза (безводная соль), и остается только одна степень свободы, или, другими словами, каждой температурѣ отвѣчаетъ только одна упругость пара или, наоборотъ, каждой упругости пара—только одна температура. Отсюда слѣдуетъ, что при соляхъ съ кристаллизационной водой можно только тогда говорить объ определенной упругости пара, если допустить присутствіе еще второй фазы; только въ этомъ случаѣ число степеней свободы равно единицѣ.

Сѣрнонатріевая соль примѣняется въ медицинѣ; въ техникѣ она составляетъ промежуточный продуктъ въ производствѣ соды по способу *Левана*.

Азотнатріевая соль NaNO_3 ; или чилийская селитра (названная такъ по ея залежамъ въ Чили), кристаллизуется въ ромбоэдрахъ и плавится при 318°; она нѣсколько гигроскопична. Примѣняется въ большихъ количествахъ въ видѣ искусственнаго удобрения, и для полученія азотной кислоты и калиевой селитры.

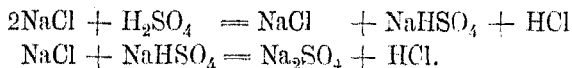
Азотистонатріевая соль, NaNO_2 , получается прокалываніемъ азотнатріевой соли, удобяе всего съ прибавленіемъ свинца или желѣза въ качествѣ возстаповителей (126). Въ водѣ очень легко растворима; примѣняется въ большихъ количествахъ въ техникѣ анилиновыхъ красокъ.

Фосфоронатріевыя соли (см. 146). Трехметалльная соль $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ въ водномъ растворѣ отчасти разлагается на

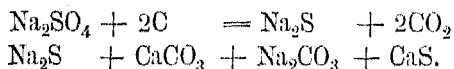
водный натрий и двухметаллическую соль; раствор имеет сильно щелочную реакцию и поглощает углекислоту из воздуха. Обыкновенная фосфорнонатриевая двухметаллическая соль, Na_2HPO_4 , выдвигается из водного раствора при обыкновенной температурѣ в видѣ крупныхъ и быстро выветривающихся кристалловъ съ 12 молекулами воды. При 20° въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды растворяется 9.3 вѣс. части соли, при 30° 24.1 вѣс. части. Водный раствор имеет слабощелочную реакцию. При пропускании углекислоты получается раствор, одновременно окрашивающій красную лакмусовую бумажку в синий цвѣтъ, и синюю бумажку в красный цвѣтъ. Кислая фосфорнооднатриевая соль $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ имеет кислую реакцию; при нагреваніи переходит в метафосфорнонатриевую соль.

226. Угленатриевая соль, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, сода, самая важная, послѣ поваренной, соль натрия, получается в техникумъ в огромныхъ количествахъ. В природѣ встрѣчается в Египтѣ, в Сѣверной и Южной Америкѣ, в нѣкоторыхъ мѣстностяхъ в Азій и т. д., содержится в золѣ многихъ морскихъ растений. Сода получается по тремъ способамъ.

1. Способъ *Либмана*. Этотъ способъ долгое время былъ единственнымъ для технического производства соды. В настоящее время онъ почти совершенно вытѣняется другими способами. Такъ, напримѣръ, в 1902 году по способу *Либмана* добыто 10% всего количества добытой соды. Производство распадается на три части. Сначала нагреваютъ поваренную соль съ кристальной сѣрной кислотой (камерной), причемъ получаютъ соляную кислоту и сѣрнонатриевую соль (сульфатъ):



Затѣмъ полученную сѣрнонатриевую соль прокалываютъ съ углемъ и известнякомъ:



Наконецъ, полученный плавь выщелачиваютъ водой, растворяющей угленатриевую соль; изъ полученнаго раствора ее выдвигаютъ кристаллизацией.

Важнымъ вопросомъ является утилизація побочныхъ продуктовъ. Соляная кислота непосредственно поступаетъ в продажу

или перерабатывается на хлоръ (для получения хлорной извести и т. п.). Изъ нерастворимыхъ остатковъ (содовые остатки) различными способами извлекаютъ сѣру и перерабатываютъ ее на сѣрную кислоту.

а) Полученіе сульфата. Поваренную соль смѣшиваютъ съ каменной сѣрной кислотой въ большой, плоской желѣзной чашкѣ, слабо нагреваемой; образуется кислая сѣрнионатрѣвая соль, съ обильнымъ выдѣленіемъ хлористаго водорода, отводимаго въ башни, наполненные кусками кокса и кирпича, по которымъ стекаетъ вода, насыщающаяся проходящимъ газомъ.

Реакція кислой сѣрнионатрѣвой соли со второй молекулой поваренной соли, съ образованіемъ средней сѣрнионатрѣвой соли, требуетъ болѣе высокой температуры. Поэтому, послѣ нагреванія въ течение около часа смѣси сѣрной кислоты и соли въ желѣзной чашкѣ, ее выгребаютъ въ муфель, непосредственно нагреваемый пламенными газами. Выдѣляющійся водородъ точно также пропускается черезъ каменные горшки съ водою и поглотительную башню.

б) Полученіе содоваго плава. Сульфатъ смѣшиваютъ съ известнякомъ, небольшимъ количествомъ негашеной извести и углемъ (10 вѣс. ч. сульфата, 7 вѣс. ч. известняка, 0.7 вѣс. ч. извести и 7.5 вѣс. ч. угля) и помѣщаютъ смѣсь въ горизонтальный цилиндръ, вращающійся на полой оси (револьверная печь). Пламя изъ тонки поступаетъ въ цилиндръ черезъ эту полую ось. Вращеніемъ цилиндра достигается полное перемѣшиваніе и равномерное нагреваніе смѣси. Часа черезъ два реакція оканчивается и образовавшійся черный плавъ выпускаютъ черезъ дверку въ стѣнкѣ цилиндра въ небольшія вагонетки. Черный цвѣтъ плава зависитъ отъ избытка взятаго угля. Плавъ состоитъ изъ сѣрнистаго кальція, извести, угленатрѣвой соли и небольшихъ количествъ другихъ соединеній.

с) Выщелачиваніе плава слѣдуетъ производить возможно меньшимъ количествомъ воды; для этого воду пропускаютъ черезъ рядъ чановъ съ плавомъ такимъ образомъ, что чистая вода поступаетъ въ чанъ съ плавомъ, вполне почти истощеннымъ; затѣмъ послѣдовательно проходитъ черезъ чаны съ болѣе свѣжимъ плавомъ, и наконецъ, почти насыщенный растворъ, приходитъ въ прикосновеніе со свѣжимъ плавомъ (методическое выщелачиваніе).

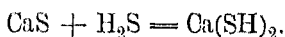
Такъ какъ въ сульфатной смѣси всегда имѣется небольшой избытокъ известняка, который при плавленіи отчасти образуетъ

известь, то въ щелокъ, вмѣстѣ съ угленатріевою солью, содержится и нѣкоторое количество жидкаго натра. Для превращенія его въ угленатріевую соль щелокъ обрабатываютъ углекислотою.

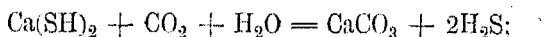
Полученный щелокъ выпаривается въ плоскихъ чашкахъ, нагрѣваемыхъ теплою дымовыхъ газовъ, выходящихъ изъ содовой печи. Выдѣляющіеся кристаллы соды выгребаются и послѣ прокалыванія образуютъ сырую, безводную соду.

Полученная такимъ образомъ сода подвергается дальнѣйшей очисткѣ дѣйствіемъ горячей струи воздуха, окисляющаго содержащіяся слѣды сѣрнистыхъ соединений въ соли сѣрной кислоты, причемъ исчезаетъ и желтый цвѣтъ сырого продукта, зависящій отъ этихъ сѣрнистыхъ соединений.

Въ содовыхъ остаткахъ ¹⁾ скопляется вся сѣра, при- мѣняемая въ производствѣ въ видѣ сѣрной кислоты, въ количествѣ около 15—20% ²⁾. Весьма важно поэтому регенерировать сѣру изъ остатковъ и вновь пустить ее въ производство въ видѣ сѣрной кислоты; наряду съ другими способами это производится по способу *Чанса*. Свѣжіе содовые остатки растворяютъ въ водѣ до консистенціи жидкой калицы и помѣщаютъ въ систему высокихъ цилиндровъ, черезъ которые проускается богатые углекислотою газы изъ печей для обжиганія извести. Выдѣляющійся отъ дѣйствія этихъ газовъ въ первомъ цилиндрѣ сѣроводородъ поступаетъ во второй цилиндръ, со свѣжими остатками, и поглощается ими съ образованіемъ сульфидрата кальція:



Затѣмъ сульфидратъ кальція въ томъ же второмъ цилиндрѣ разлагается дѣйствіемъ углекислоты дымовыхъ газовъ по уравненію:



выдѣляющійся газъ собираютъ въ большихъ газометрахъ, въ которыхъ вода покрыта слоемъ нефти; онъ содержитъ около 33% сѣроводорода, сжигается въ сѣрнистый газъ и превращается въ сѣрную кислоту по камерному способу. Въ настоящее время газъ обыкновенно сжигаютъ непосредственно по выходѣ изъ цилиндровъ, не собирая его въ газометрахъ. Конечный остатокъ въ ци-

¹⁾ Остатки послѣ выщелачиванія соды.

²⁾ Почти исключительно въ видѣ сѣрнистаго кальція.

линдрахъ состоитъ главнымъ образомъ изъ углекальціевой соли съ 2—3⁰/₀-ами соды; онъ снова поступаетъ въ содовое производство или же примѣняется въ производствѣ цемента. — Посредствомъ неполнаго сжиганія сѣроводорода можно также получать очень чистую сѣру. — Часть содовыхъ остатковъ перерабатывается на сѣрноватистонатріевую соль, подвергая ихъ медленному окисленію, причемъ образуется сѣрноватистокальціевая соль, извлекаемая затѣмъ водою; при обменномъ разложеніи съ сѣрнатріевой солью осаждается сѣрнокальціевая соль, въ растворѣ же остается сѣрноватистонатріевая соль, выдѣляемая выпариваніемъ раствора.

2. Амміачный способъ производства соды, способъ Сольвэя. Онъ представлялъ первоначально много техническихъ трудностей, въ настоящее же время настолько усовершенствованъ, что угрожаетъ совершеннымъ вытѣсненіемъ способу *Леблана*. Въ Германіи почти вся сода получается по способу *Сольвэя*, въ Россіи онъ исключительно примѣняется. Въ химическомъ отношеніи способъ *Сольвэя* весьма простъ. Въ концентрированный растворъ поваренной соли на холоду пропускаютъ подъ давленіемъ попеременно амміакъ и углекислый газъ. Происходитъ слѣдующая реакція:

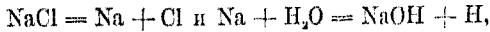


При этомъ осаждается кислая угленатріевая соль (двуугленатріевая соль), трудно растворимая на холоду въ кру́пкомъ растворѣ нашатыря. При прокаливаніи она разлагается на среднюю угленатріевую соль, воду и углекислоту; послѣдняя вновь поступаетъ въ производство. Изъ раствора нашатыря, нагреваніемъ его съ известью или окисью магнія, получается обратно амміакъ. Единственными отбросами производства являются растворы хлористаго кальція или хлористаго магнія, которые можно впрочемъ различными способами перерабатывать на соляную кислоту и хлоръ. Напр., хлористый магній образуетъ при нагреваніи въ струѣ воздуха хлоръ и переходитъ въ окисъ магнія, которою снова можно воспользоваться для разложенія раствора нашатыря.

3. Производство соды электролитическимъ способомъ. Способъ основанъ на томъ, что при электролизѣ воднаго раствора поваренной соли на анодѣ выдѣляется хлоръ, а на катодѣ выдѣляется водородъ и образуется ѣдкій натръ. Аноды готовятся изъ ретортнаго графита, — матеріала, наименѣе подверженнаго дѣйствию хлора; катоды примѣняются желѣзные (если желѣзо замѣ-

нить ртутью, образуется натриевая амальгама, разлагаемая водою съ образованіемъ водорода и ждкого натра). Во всякомъ случаѣ сначала получается ждкій натрь, который затѣмъ, дѣйствіемъ углекислоты, превращаютъ въ соду.

Крайне простой на первый взглядъ процессъ электролиза раствора поваренной соли, выражаемый уравненіемъ:



усложняется побочными реакціями. Образующійся ждкій натрь въ качествѣ электродита отчасти обратно разлагается токомъ на Na и ионы OH. Натрій, конечно, тотчасъ же опять образуетъ ждкій натрь, не увеличивая, однако, щелочности раствора. Такимъ образомъ результатомъ этого вторичнаго разложенія ждкого натра является въ сущности разложение воды, съ потерей части электрической энергии. Съ другой стороны, продукты электролиза, NaOH и Cl, вступаютъ въ реакцію съ образованіемъ хлориднатриевой соли NaClO, которая посредствомъ диффузіи распределяется по всему раствору и сама различнымъ образомъ разлагается токомъ; какъ всякая соль кислородной кислоты, она можетъ разлагаться токомъ на основаніе и кислоту съ выдѣленіемъ гремучаго газа; затѣмъ можетъ на катодѣ восстанавливаться до NaCl и наконецъ на анодѣ можетъ окислиться въ хлорноватонатриевую соль, которая, въ свою очередь, можетъ разлагаться токомъ или подвергаться возстаповленію.

Сода кристаллизуется при обыкновенной температурѣ съ десятию молекулами кристаллизационной воды въ видѣ большихъ, прозрачныхъ, легко вывѣтривающихся кристалловъ одноклиномѣрной системы. При 60° она плавится въ своей кристаллизационной водѣ; при дальнѣйшемъ нагрѣваніи выдѣляется гидратъ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; въ сухомъ воздухѣ онъ теряетъ одну молекулу воды, и при 100° всю кристаллизационную воду. При 30—50° изъ воднаго раствора выдѣляются ромбическія призмы состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$. При 0° въ 100 вѣсовыхъ частяхъ воды растворяются 6.97 вѣс. частей безводной соли, при 38° 51.67 вѣсовыхъ частей. Водный растворъ имѣетъ сильно щелочную реакцію (184), вслѣдствіе гидролитическаго разложенія. По 146 гидролизъ всегда имѣетъ мѣсто при соляхъ слабого основанія съ сильной кислотой, или сильнаго основанія со слабой кислотой, и усиливается конечно еще болѣе при соляхъ изъ слабого основанія и слабой кислоты. Реакція раствора такой соли зависитъ отъ относительной силы основанія и кислоты.

Сода примѣняется въ технику въ большихъ количествахъ, особенно въ мыловаренномъ и стеклянномъ производствахъ.

Кислая угленатрiевая соль (двуугленатрiевая соль) NaHCO_3 получается въ качествѣ промежуточнаго продукта въ производствѣ соды по способу *Сольвэя*. При обыкновенной температурѣ она растворяется въ 10—11 вѣс. частяхъ воды и имѣетъ щелочную реакцію; при слабомъ нагреваніи разлагается на углекислоту, воду и среднюю угленатрiевую соль. Выдѣленіе углекислоты происходитъ даже при нагреваніи воднаго раствора, или при пропусканіи при обыкновенной температурѣ струи воздуха черезъ концентрированный растворъ двуугленатрiевой соли. Применяется въ медицинѣ.

Кремненатрiевая соль или растворимое натрiевое стекло получается сплавленіемъ песка съ сѣрнатрiевой солью и углемъ. Стекловидная масса, растворимая въ кипящей водѣ. Крѣпкій растворъ представляетъ собою густую жидкость. Применяется въ ситценабивномъ производствѣ, служитъ для пропитыванія горючихъ предметовъ, напр., театральныхъ декораций (дѣлаетъ ихъ огнеупорными) и т. д.

Сѣрнистыя соединенія натрiя сходны съ сѣрнистыми соединеніями калия и получаютъ тѣми же способами (см. калий).

Борнатрiевая соль см. бура (283).

К а л i й.

227. Соединенія калия весьма распространены въ природѣ, хотя и встрѣчаются въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ соединенія натрiя; калий входитъ въ составъ многихъ силикатовъ, главнымъ образомъ полевого шпата и слюды, при вывѣтриваніи которыхъ поступаетъ въ почву и изъ нея въ растенія; для питанія растеній необходимы соединенія калия, которыя поэтому вводятся въ почву въ видѣ искусственнаго удобрения. Соли калия встрѣчаются также въ морской водѣ; источникомъ солей калия для техники служатъ верхніе слои Стасфуртскихъ залежей (44), содержащiе двойныя соли калия и магнія — карналлитъ. $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинитъ $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Металлическій калий полученъ Дэви электролизомъ сплавленнаго ѣдкаго кали. Техническій способъ полученія состоитъ въ прокалываніи смѣси углекалиевой соли съ углемъ, лучше всего съ углемъ, приготовленнымъ изъ виннаго камня (кислой виннокалиевой соли). Способъ полученія калия сходенъ со способомъ полученія натрiя; при калии, однако, образуется при извѣстныхъ условіяхъ

карбониль-калій ($C_6(OK)_6$), на воздухѣ со временемъ приобретающій взрывчатя свойства.

Калій серебристобѣлаго цвѣта, съ металлическимъ блескомъ, при обыкновенной температурѣ онъ мягокъ, какъ воскъ; удѣльный вѣсъ его при 13° 0.875. Плавится при 62.5° ; кипитъ около 720° , образуя зеленые пары. На воздухѣ блестящая поверхность металла тускнѣетъ; при нагреваніи на воздухѣ онъ сгораетъ, испуская интенсивно фіолетовый свѣтъ. Воду разлагаетъ очень энергично; развиваемое при этомъ тепло достаточно для того, чтобы выдѣляющійся водородъ загорѣлся.

Кислородныя соединенія калія.

228. Окись калія (кали) K_2O образуется при окисленіи тонкихъ пластинокъ калія въ сухомъ воздухѣ или при нагреваніи перекиси калія съ металлическимъ каліемъ. Представляетъ собою бѣлую массу, энергично соединяющуюся съ водою съ образованіемъ гидрата окиси калія и обильнымъ выдѣленіемъ тепла.

Перекись калія K_2O_2 образуется вмѣстѣ съ окисью калія при нагреваніи калія на воздухѣ; темножелтаго цвѣта. Съ водою образуетъ ѣдкое кали, перекись водорода и свободный кислородъ.

Гидратъ окиси калія или ѣдкое кали KOH образуется при дѣйствіи калія на воду; обыкновенно получается такимъ же образомъ, какъ и ѣдкій натръ, обработкой раствора углекалиевой соли известковымъ молокомъ; получается также нагреваніемъ калиевой селитры съ мѣдными опилками, причемъ первоначально образуется окись мѣди и окись калія; при обработкѣ водою получается растворъ ѣдкаго кали, который отъ окиси мѣди отдѣляется фильтрованіемъ. Въ продажу поступаетъ обыкновенно въ видѣ палочекъ.

Продажное ѣдкое кали, получаемое большей частью по первому способу, содержитъ обыкновенно кромѣ углекалиевой соли, образующейся отъ дѣйствія углекислоты воздуха на ѣдкое кали, небольшія количества сѣрнокалиевой соли, хлористаго калія и т. д. Для выдѣленія примѣсей ѣдкое кали растворяютъ въ крѣпкомъ спиртѣ, въ которомъ всѣ эти соли нерастворимы; растворъ фильтруютъ и выпариваютъ досуха въ серебряной чашкѣ. Такимъ же образомъ очищаютъ и ѣдкій натръ.

Ѣдкое кали принадлежитъ къ числу самыхъ сильныхъ оснований. Въ твердомъ видѣ оно жадно поглощаетъ воду и углекислоту

воздуха и распыляется съ образованіемъ крушкаго раствора углекалиевой соли, тогда какъ ѣдкій натръ въ этихъ условіяхъ превращается въ твердую бѣлую массу, состоящую изъ соды. Поэтому ѣдкое кали оказывается болѣе удобнымъ поглотителемъ углекислоты при анализахъ, чѣмъ ѣдкій натръ, который легко закупориваетъ приборы.

Ѣдкое кали служитъ для приготовленія жидкаго (зеленаго) мыла.

Соли калия.

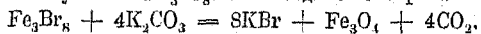
229. Хлористый калий KCl встрѣчается въ Стасфуртѣ въ видѣ минерала сильвина; кристаллизуется въ кубахъ и плавится при 730°; онъ при еще болѣе высокой температурѣ улетучивается. При 0° 100 вѣсовыхъ частей воды растворяютъ 25.5 вѣсовыхъ частей соли, при 100° 57 вѣсовыхъ частей. Подобно хлористому натрію, хлористый калий осаждается соляной кислотой изъ насыщеннаго воднаго раствора. Легко образуетъ двойныя соли.

Бромистый калий KBr примѣняется въ медицинѣ; при дѣйствіи брома на ѣдкое кали образуется одновременно бромистый калий и бромноватокалиевая соль, которую возстановляютъ въ бромистый калий прокаливаніемъ полученной смѣси съ углемъ. Кристаллизуется въ видѣ кубовъ. Легко растворяется въ водѣ ¹⁾.

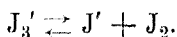
Іодистый калий KI также примѣняется въ медицинѣ; получается подобно бромистому калию, или же обработкою желѣзныхъ опилокъ подъ слоемъ воды іодомъ, причемъ получается въ растворѣ соединеніе Fe₃J₈; отъ прибавленія раствора углекалиевой соли осаждается Fe₃O₄, выдѣляется CO₂ и въ растворѣ остается іодистый калий; растворъ этотъ фильтруютъ и выпариваютъ до кристаллизаціи. Іодистый калий кристаллизуется въ видѣ кубовъ; крайне легко растворимъ въ водѣ. При 0° въ 1 части воды растворяется 1.278 частей KI. При дѣйствіи свѣта или воздуха кристаллы постепенно желтѣютъ вслѣдствіе выдѣленія іода.

Въ 46 было уже упомянуто, что іодъ, въ чистой водѣ очень мало растворимый, легко растворяется въ водномъ растворѣ іоди-

¹⁾ KBr получается еще и такъ: желѣзные опилки обрабатываютъ водой и бромомъ, причемъ получается Fe₃Br₈. Это соединеніе обрабатываютъ поташомъ:



стаго калия ¹⁾ вслѣдствіе образованія соединенія KJ_3 съ іонами J'_3 . Существованіе этого соединенія въ растворѣ доказывается тѣмъ, что сѣроуглеродъ, извлекающій почти нацѣло іодъ изъ раствора его въ водѣ, извлекаетъ лишь незначительныя количества іода изъ раствора его въ іодистомъ калии. Коэффициентъ распредѣленія іода между водою и сѣристымъ углеродомъ равняется 1 : 410. Если поэтому раздѣлить концентрацію іода въ сѣроуглеродѣ на 410, получается концентрація свободного іода въ растворѣ іодистаго калия. Вычитая эту величину изъ общей концентраціи іода въ растворѣ іодистаго калия, получаемъ количество связаннаго іода въ этомъ растворѣ, равное двумъ атомамъ іода (J_2) на молекулу іодистаго калия или на одинъ іонъ J' . Тѣмъ не менѣе растворъ іода въ іодистомъ калии во многихъ отношеніяхъ не отличается отъ раствора свободного іода въ какомъ либо растворителѣ, напр., при титрованіи сѣрноватисто-натріевою солью. Поэтому слѣдуетъ допустить въ этомъ растворѣ равновѣсіе:



Если перевести свободный іодъ въ другое соединеніе, равновѣсіе нарушается, новыя количества J'_3 разлагаются на J' и J_2 и т. д., до поглощенія всего іода.

Фтористый калий KF обладает особеннымъ свойствомъ, не наблюдаемымъ у другихъ галогидныхъ металловъ, — именно, онъ жадно соединяется съ фтористымъ водородомъ, съ образованіемъ двойнаго соединенія $KF \cdot HF$.

Ціанистый калий, KCN (или KCy), получается въ практикѣ сплавленіемъ желтой синильной соли съ углекалиевою солью:



причемъ выдѣляющееся желѣзо въ свою очередь возстановляетъ ціановокалиевую соль, KCNO, въ ціанистый калий.

Онъ легко растворяется въ водѣ; растворъ обладаетъ сильно щелочной реакціей. Вслѣдствіе способности легко давать двойныя соли, употребляется въ гальванопластикѣ; служитъ также для извлеченія золота изъ рудъ (248).

¹⁾ Прибавленіе іода къ водному раствору іодистаго калия не вызываетъ дальнѣйшаго пониженія температуры замерзанія. Число молекулъ въ растворѣ осталось неизмѣннымъ, другими словами, іодъ соединился съ іодистымъ калиемъ.

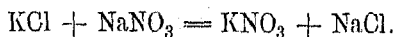
Хлорноватокалієвая соль (бертолетова соль), KClO_3 , можетъ быть получена процессаніемъ хлора въ горячій растворъ фдмаго кали (56); въ настоящее время готовится почти исключительно электролизомъ горячаго раствора хлористаго кали; впрочемъ, выгоднѣе приготовить сначала этимъ же способомъ хлорноватонатріевую соль и затѣмъ превратить ее въ хлорноватокаліевую соль двойнымъ разложеніемъ съ хлористымъ калиемъ, такъ какъ хлорноватонатріевая соль легко растворима въ водѣ и не нарушаетъ правильнаго хода электролиза, подобно хлорноватокаліевой соли, которая вслѣдствіе малой растворимости выдѣляется изъ раствора во время электролиза.

Бертолетова соль отлично кристаллизуется, примѣняется для полученія кислорода (9), въ спичечномъ производствѣ, для приготовления взрывчатыхъ смѣсей и въ медицинѣ въ качествѣ антисептическаго средства (напр., полосканій). При нагреваніи выдѣляетъ кислородъ, переходя отчасти въ хлорнокаліевую соль KClO_4 .

Хлорнокаліевая соль въ водѣ трудно растворима; встрѣчается иногда въ сырой чилийской селитрѣ, дѣлая ее въ нѣкоторыхъ случаяхъ непригодною для удобренія.

Сѣрнокаліевая соль K_2SO_4 получается дѣйствіемъ сѣрной кислоты на хлористый кали; кристаллизуется въ красивыхъ блестящихъ ромбическихъ призмахъ, довольно трудно растворяется въ холодной водѣ (1 ч. соли въ 10 вѣс. ч. воды). Служитъ главнымъ образомъ для производства углекаліевой соли по способу *Леблана*. Кислая сѣрнокаліевая соль KHSO_4 легко растворяется въ водѣ, плавится при 200° , теряя воду и переходя въ пиросѣрнокаліевую соль $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, которая при дальнѣйшемъ нагреваніи разлагается на сѣрнокаліевую соль и сѣрный ангидридъ.

Азоткокаліевая соль (каліевая селитра) KNO_3 распространена въ природѣ, хотя и встрѣчается лишь въ небольшихъ количествахъ; она образуется при гніеніи содержащихъ азотъ органическихъ веществъ въ присутствіи соединений кали. На этомъ основанъ искусственный способъ полученія селитры. Другой способъ полученія калиевой селитры заключается въ двойномъ разложеніи чилийской селитры NaNO_3 съ хлористымъ калиемъ, добываемымъ въ большихъ количествахъ въ Стасфуртѣ:

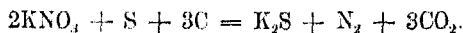


Для этого смѣшиваютъ горячіе насыщенные растворы обѣихъ солей; хлористый натрій при температурѣ кипѣнія растворовъ растворимъ гораздо менѣе, чѣмъ азотнокаліевая соль, а потому онъ выдѣляется изъ раствора при выпариваніи. При охлажденіи же раствора выдѣляется калиевая селитра, менѣе растворимая въ холодной водѣ, чѣмъ хлористый натрій. Калиевая селитра кристаллизуется въ видѣ призмъ, не содержащихъ кристаллизаціонной воды, ромбоэдрическихъ или ромбическихъ въ зависимости отъ температуры; первая форма прочна вблизи температуры плавленія, вторая—при обыкновенной температурѣ. Переходная температура ихъ не установлена. Въ 100 вѣс. част. воды при 0° растворяются 13.3 вѣс. част. азотнокаліевой соли, при 100° 247 частей. Плавится при 238° и при дальнѣйшемъ нагреваніи разлагается на азотистокаліевую соль KNO_2 и кислородъ.

230. Калиевая селитра применяется въ большихъ количествахъ въ производствѣ черного (дымнаго) пороха.

Порохъ представляетъ собою смѣсь сѣры, калиевой селитры и древеснаго угля; пропорціи ихъ въ различныхъ государствахъ приняты различныя, большей частью около 75% KNO_3 , 10% сѣры и 15% древеснаго угля.

Это отношеніе составныхъ частей пороха близко отвѣчаетъ 2 молекуламъ KNO_3 на 1 атомъ сѣры и 3 атома угля, точнѣе 74.8% KNO_3 , 11.8% S, 13.4% C. Судя по этимъ пропорціямъ, разложеніе пороха можно было бы выразить уравненіемъ:



Въ дѣйствительности химическія реакціи, при взрывѣ пороха, гораздо сложнее. *Абель* и *Нобель* изслѣдовали продукты, образующіеся при условныхъ горѣніи, аналогичныхъ взрыву пороха въ орудіи. По ихъ опытамъ при взрывѣ образуется около 55—58% твердыхъ веществъ и около 45—42% газообразныхъ продуктовъ. Больше половины твердаго остатка составляетъ углекалиевая соль; кромѣ нея образуются значительныя количества сѣрнокаліевой и сѣрноватистокаліевой солей. Газы состоятъ изъ углекислоты, азота и небольшого количества окиси углерода. Давленіе газовъ при взрывѣ около 6400 атмосферъ, температура около 2200°.

Твердые продукты горѣнія пороха при взрывѣ получаютъ въ очень мелко раздробленномъ состояніи, а поэтому остаются нѣкоторое время въ воздухѣ въ видѣ дыма. Селитрянный (черный порошокъ) применяется, главнымъ образомъ, въ качествѣ охотничьяго пороха. Для военныхъ цѣлей пользуются почти исключительно бездымнымъ (малодымнымъ) порошкомъ, приготовляемымъ изъ органическихъ веществъ, образующихъ при взрывѣ только газообразные продукты, и поэтому, не дающихъ дыма (см. «Орг. Хим.» 231).

Фосфорнокаліевыя соли. Извѣстны всѣ три фосфорнокаліевыя соли; всѣ онѣ въ водѣ очень легко растворимы.

Углекаліевая соль (поташъ) K_2CO_3 . Поташъ получался въ прежнее время исключительно изъ древесной золы, извлеченіемъ ея водою и выпариваніемъ раствора. Въ настоящее время готовится большей частью по способу *Лоблана*, изъ хлористаго калия; другимъ источникомъ поташа является потоки свеклосахарныхъ заводовъ, такъ какъ въ ней скопляются соли калия свекловичныя, зола которой содержитъ много калия.

По привилегіи соляныхъ копей Нейстасфуртъ, поташъ получается изъ хлористаго калия слѣдующимъ образомъ. Къ раствору этой соли прибавляютъ углекислую соль $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ и пропускаютъ углекислоту; происходитъ реакція: $3MgCO_3 \cdot 3H_2O + 2KCl + CO_2 = MgCl_2 + 2MgCO_3 \cdot 4H_2O$.

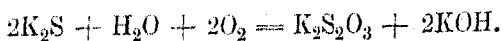
Образующаяся двойная углекаліевомагніевая соль, вслѣдствіе малой растворимости, осаждается и затѣмъ разлагается нагрѣваніемъ не выше 80° на углекислую и углекаліевую соли. Углекислая соль получается при этомъ снова съ содержаніемъ трехъ молекулъ кристаллизационной воды и поступаетъ обратно въ производство, тѣмъ болѣе, что только соль съ этимъ содержаніемъ кристаллизационной воды даетъ указанную выше реакцію.

Углекаліевая соль представляетъ собою бѣлый порошокъ, расплывающійся на воздухѣ, легко растворимый въ водѣ (при 20° въ одной вѣс. части воды 1,12 вѣс. ч. соли). Растворъ обладаетъ сильно щелочной реакціей. Соль плавится при 838° . Примѣняется для приготовленія зеленого мыла и тугоплавкаго стекла (калійное стекло).

Кремнекаліевая соль (растворимое калиевое стекло) K_2SiO_3 получается сплавленіемъ поташа съ пескомъ. Извѣстны различныя соли калия и кремнекислоты. Въ водѣ онѣ растворяются съ образованіемъ густаго раствора, переходящаго при высыханіи въ стекловидную массу, со временемъ теряющую прозрачность. Калиевое стекло примѣняется для тѣхъ же цѣлей, какъ и натріевое стекло.

Сѣрнистыя соединенія калия.

231. Сѣрнистый калий K_2S получается восстановленіемъ сѣрнокаліевой соли углемъ; легко растворяется въ водѣ, кристаллизуется изъ воднаго раствора съ 5 мол. кристаллизационной воды. Кислородъ воздуха превращаетъ его въ сѣрноватистокаліевую соль и бѣдкое кали:

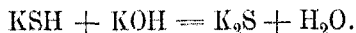


При дѣйствіи кислотъ выдѣляется сероводородъ.

Гидросѣрнистый калий или сульфидратъ калия KSH получается при насыщеніи ѣдкаго кали сероводородомъ:



Очень легко растворяется въ водѣ и имѣетъ щелочную реакцію; при выпариваніи въ вакуумѣ получаютъ кристаллы состава $2KSH + H_2O$. При дѣйствіи ѣдкаго кали образуется сѣрнистый калий:



Многосѣрнистыя соединенія калия. При кипяченіи раствора сѣрнистаго калия съ сѣрой образуются соединенія K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 . Смѣсь этихъ веществъ образуется также при сплавленіи поташа съ сѣрой; она содержитъ кромѣ того сѣрнокалиевую и сѣрновангистокалиевую соли и, вслѣдствіе своего буроваго цвѣта, называется сѣрною печенью (herap sulfuris). Кислотами эти соединенія разлагаются съ выдѣленіемъ сероводорода и сѣры.



Рубидій и цезій.

232. Рубидій и цезій весьма распространены въ природѣ, хотя встрѣчаются всегда въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ. Силикатъ лепидолитъ или литіевая слюда содержитъ иногда небольшія количества рубидія; очень рѣдкій минералъ поллуксъ съ острова Эльбы представляетъ собою силикатъ алюминія и цезія, и содержитъ около 30% окиси цезія. Въ общемъ эти элементы встрѣчаются вмѣстѣ съ солями калия, напр., въ минеральныхъ источникахъ, въ Стасфуртевихъ залежахъ (карналлитъ содержитъ рубидій) и т. д. Рубидій и цезій открыты въ 1860 г. *Бунзенъ* и *Кирхгофомъ* при помощи спектральнаго анализа (264); названіе свое они получили по главнымъ линиямъ спектра (rubidus = темнокрасный, caesius = небесно-голубой).

Для отдѣленія рубидія и цезія отъ избытка солей калия, вмѣстѣ съ которыми они встрѣчаются въ природѣ, ихъ переводятъ въ хлористые металлы, выпариваютъ растворъ и извлекаютъ сухой остатокъ крѣпкимъ спиртомъ, въ которомъ хлористые натрій и калий почти совершенно нерастворимы, хлористые рубидій и цезій переходятъ въ растворъ. Къ раствору прибавляютъ хлорной платины, причемъ осаждаются соединенія K_2PtCl_6 , Rb_2PtCl_6 и Cs_2PtCl_6 ; растворимость этихъ двойныхъ солей въ водѣ настолько различна (при 10° въ 100 вѣс. ч. воды растворяется: 0.9 соли калия, 0.154 соли рубидія и 0.05 соли цезія), что ихъ легко раздѣлить дроб-

нимъ извлеченіемъ кипящей водою. Далѣе, квасцами рубидія и желѣза можно пользоваться для очищенія солей рубидія, въ особенности для отдѣленія солей калия, такъ какъ они легко растворяются въ горячей водѣ и очень мало растворимы въ холодной водѣ, изъ которой отлучно кристаллизуются. тогда какъ желѣзнокислые квасцы хорошо растворимы въ холодной водѣ.

Металлическіе рубидій и цезій получаютъ лучше всего прокалываніемъ гидратовъ окисей въ желѣзной трубкѣ съ опилками магнія. Рубидій серебристобѣлаго цвѣта, плавится при 38.5° и при 15° имѣетъ удѣльный вѣсъ 1.522. Онъ легко окисляется на воздухѣ и въ кислородѣ съ образованіемъ темнубурыхъ кристалловъ перекиси рубидія RbO₂. При нагреваніи ея въ струѣ водорода образуется гидратъ окиси и выдѣляется свободный кислородъ:



Водная окись рубидія—очень сильное основаніе; соли рубидія весьма сходны съ соответственными солями калия; нѣкоторыя соли рубидія трудно растворимы, напр., рубидіевые квасцы, хлорнорубидіевая соль (60) и т. д.

Цезій представляетъ собою металлъ серебристобѣлаго цвѣта; удѣльный вѣсъ 1.85, температура плавленія 26.5°, температура кипѣнія 270°, на воздухѣ вскорѣ самовоспламняется. Соли цезія аналогичны по свойствамъ съ солями рубидія; нѣкоторыя изъ нихъ еще менѣе растворимы, и потому ими пользуются для полученія соединений цезія въ чистомъ состояніи. Наиболѣе трудно растворимы двойныя соли цезія съ платиной, цезіевые квасцы и кислая винноцезіевая соль.

Бромистый и іодистый рубидій, и особенно бромистый и іодистый цезій, легко соединяются съ двумя атомами брома или іода, образуя желтыя и коричневыя кристаллическія соединенія состава, напр., CsJ₂; эти элементы могутъ быть такимъ образомъ въ извѣстныхъ случаяхъ трехатомными.

Обзоръ группы щелочныхъ металловъ.

233. Слѣдующая таблица показываетъ постепенное измѣненіе физическихъ свойствъ щелочныхъ металловъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса.

	Li.	Na.	K.	Rb.	Cs.
Атомный вѣсъ	7.03	23.05	39.15	85.4	133
Удѣльный вѣсъ	0.59	0.97	0.865	1.52	1.85
Температ. плавленія . .	180.0°	97.6°	62.5°	38.5°	26°—27°
Температ. кипѣнія . .	краснокал- жаръ	742°	667°	—	270°
Атомный объемъ	11.8	23.7	45.3	56.7	71.9

Удельные веса и атомные объемы увеличиваются съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, температуры плавленія и кипѣнія понижаются.

Съ химической точки зрѣнія прежде всего характеренъ одинъ и тотъ же типъ соединений, согласно одноатомности всѣхъ этихъ элементовъ. Всѣ гидраты окисей имѣютъ формулу MOH , галогидныя соединения MX и т. д. Соли ихъ, даже соли угольной и фосфорной кислотъ, всѣ растворимы въ водѣ (хотя и въ различной степени), соли угольной кислоты имѣютъ щелочную реакцію. Всѣ металлы этой группы очень легко окисляются на воздухѣ.

Съ другой стороны можно обратить вниманіе на то, что металлы калий, рубидій и цезій, весьма сходны между собою по свойствамъ, въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ отличаются отъ Li и Na . Литій, какъ увидимъ дальѣ, во многомъ сходенъ съ магніемъ и отличается отъ элементовъ своей группы. Такія отклоненія для первыхъ членовъ наблюдаются и въ другихъ группахъ; напр., углеродъ, первый членъ четвертой группы, отличается отъ ближайшаго своего аналога, кремнія, способностью атомовъ соединяться между собою съ образованіемъ сложныхъ комплексовъ; фторъ отличается отъ другихъ галогидовъ растворимостью фтористаго серебра и т. д.

Натрій отличается отъ подгруппы K , Rb , Cs растворимостью солей; всѣ соли натрія очень легко растворимы въ водѣ; растворяетъ также и двойная соль хлористаго натрія съ хлорной платиной Na_2PtCl_6 , и кислая виннонатріевая соль ($C_4H_7NaO_6$); сода на воздухѣ вѣвѣтривается, между тѣмъ какъ поташъ расплывается. Различіе между натріемъ съ одной стороны и остальными щелочными металлами съ другой стороны наблюдается и въ ихъ спектрахъ.

Соли аммонія.

234. При описаніи амміака (111) было уже указано, что онъ непосредственно соединяется съ кислотами, съ образованіемъ солей, представляющихъ большое сходство съ солями калия и заключающихъ въ себѣ группу аммонія NH_4 (или Am). Поэтому въ связи со щелочными металлами разсмотримъ вкратцѣ нѣкоторыя соли аммонія.

Судя по электропроводности и щелочной реакціи, водный растворъ амміака долженъ содержать іоны NH_4 и OH , наряду съ неразложенными молекулами $NH_4.OH$. Но въ то время какъ растворы щелочей KOH , $NaOH$ и др. очень хорошо проводятъ электрической токъ, водный растворъ амміака проводитъ его очень слабо. Рас-

творъ 1 грм. NH_3 въ 1 литрѣ воды заключаетъ въ себѣ не болѣе 10% ионированныхъ молекулъ NH_4OH , тогда какъ въ растворѣ 1 грм. ѣдкаго кали въ 1 литрѣ воды содержится 93% ионированныхъ молекулъ.

Въ водномъ растворѣ амміака имѣются: 1) свободный NH_3 ; 2) гидраты амміака $\text{NH}_3\text{.nH}_2\text{O}$; 3) гидратъ окиси аммонія NH_4OH ; 4) ионы NH_4^+ и OH^- .

Существованіе гидратовъ наряду со свободнымъ NH_3 доказывается отношеніемъ амміачныхъ растворовъ при разбавленіи съ хлороформомъ. По закону *Бертло* (см. «Орг. Хим.» 25) коэффициентъ распредѣленія долженъ быть постояннымъ, что, однако, не наблюдается. Подобно тому, какъ отклоненія отъ закона *Генри* указываютъ на особенное состояніе газовъ въ растворѣ, точно также и отклоненія отъ закона *Бертло* приводятъ къ тому же заключенію; первый законъ показываетъ распредѣленіе газа между жидкостью и пустотой, второй—распредѣленіе между двумя жидкостями.

Что касается амміака, то отклоненіе отъ закона *Бертло* наблюдается только въ тѣхъ случаяхъ, когда одной изъ жидкостей является вода; поэтому и нужно полагать, что соединенія амміака съ водой и обуславливаютъ эти отклоненія. Образованіе же гидратовъ амміака, а не водной окиси аммонія NH_4OH , подтверждается съ одной стороны аналогичнымъ отношеніемъ къ двумъ растворителямъ амміака и аминовъ, съ другой стороны отличныя отъ амміака отношенія органическихъ четырехзамѣщенныхъ аммоніевыхъ основаній. Водные растворы первичныхъ, вторичныхъ и третичныхъ аминовъ, какъ и амміакъ, слабо проводятъ электрическій токъ, тогда какъ растворы аммоніевыхъ основаній обладаютъ такою же электропроводностью, какъ растворы ѣдкаго кали и ѣдкаго натра.

Если бы гидратъ окиси аммонія имѣлъ въ водныхъ растворахъ ту же концентрацію, какъ четверичныя аммоніевыя основанія, онъ долженъ былъ и токъ проводить такъ же хорошо, какъ эти основанія. Кромѣ того, NH_4OH крайне легко распадается на NH_3 и H_2O , между тѣмъ какъ аммоніевыя основанія такому разложенію не подвергаются.

Существованіе же гидрата окиси аммонія въ водномъ растворѣ амміака, хотя и въ незначительномъ количествѣ, доказывается содержаніемъ въ этомъ растворѣ его ионовъ по уравненію $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, можетъ быть даже съ большимъ преобладаніемъ продуктовъ ионизаціи надъ неразложившимися молекулами.

Склонность NH_4OH разлагаться на NH_3 и H_2O обуславливаетъ лишь слабо выраженныя основныя свойства воднаго раствора амміака, такъ какъ водная окись аммонія NH_4OH сама по себѣ повидимому сильно ионирована, т. е. является сильнымъ основаніемъ. Это подтверждается и нейтральной реакціей солей амміака съ силь-

ными кислотами, напр., NH_4Cl , NH_4NO_3 и др., и щелочной реакціей углекислородной соли или цианистаго аммонія, въ связи со щелочной реакціей тѣхъ же солей щелочныхъ металловъ.

Хлористый аммоній, нашатырь, NH_4Cl , получается изъ амміачной воды газовыхъ заводовъ; амміакъ выдѣляютъ изъ газовой воды нагрѣваніемъ, и поглощаютъ соляной кислотой. Образовавшійся растворъ нашатыря выпаривается, сухой остатокъ подвергается возгонкѣ, причемъ нашатырь получается въ видѣ плотной массы волокнистаго строенія. Растворяется въ 2.7 вѣс. част. холодной и въ 1 вѣс. части кипящей воды; кристаллизуется изъ раствора въ видѣ мелкихъ, обыкновенно перисто сгруппированныхъ октаэдровъ или кубовъ; обладаетъ рѣзкимъ, кислымъ вкусомъ.

Нашатырь легко улетучивается, разлагаясь на амміакъ и хлористый водородъ, какъ видно изъ плотности пара, равной при 350° половинѣ нормальной плотности, вычисленной по формулѣ NH_4Cl .

Для доказательства диссоціаціи паровъ нашатыря, въ трубку, запаянную съ одного конца, помѣщаютъ немного нашатыря и на нѣкоторомъ разстояніи отъ него полоску синней лакмусовой бумажки, а передъ нею пробку изъ ваты и красную лакмусовую бумажку. Такъ какъ скорость диффузіи хлористаго водорода меньше, чѣмъ амміака, то, при нагрѣваніи нашатыря, амміакъ легче проходитъ черезъ вату и окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ, между тѣмъ какъ по другую сторону ваты остается избытокъ хлористаго водорода, окрашивающаго синнюю лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ.

Замѣчательнъ фактъ, констатированный *Бэкеромъ*, что совершенно сухой нашатырь (высушенный въ эксикаторѣ надъ фосфорнымъ ангидридомъ) имѣетъ нормальную плотность пара; съ другой стороны онъ замѣтилъ, что совершенно сухіе газообразные амміакъ и хлористый водородъ не соединяются и не образуютъ нашатыря⁴⁾. Слѣды воды такимъ образомъ каталитически ускоряютъ какъ образованіе, такъ и разложеніе хлористаго аммонія. Это можетъ служить примѣромъ общаго правила, что, если какаѣ либо реакція, приводящая къ системѣ равновѣсія, ускоряется дѣйствіемъ катализатора, то тотъ же катализаторъ замедляетъ обратную реакцію,

⁴⁾Извѣстны и другіе случаи, когда слѣды воды оказываютъ значительное вліяніе на скорость реакцій. Такіе случаи уже разсмотрѣны въ 38. Отмѣтимъ еще, что трубку, наполненную тщательно высушеннымъ гремучимъ газомъ, можно нагрѣть до краснаго каленія, не получая взрыва.

приводящую къ той же системѣ равновѣсія (въ данномъ случаѣ реакція выражается уравненіемъ $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$). Доказательство этого правила сводится къ невозможности допущенія обратнаго явленія, такъ какъ оно привело бы къ нарушенію конечнаго равновѣсія (см. 49).

Сѣрноаммоніевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ кристаллизуется въ видѣ большихъ ромбическихъ призмъ, очень легко растворима въ водѣ. При кипяченіи воднаго раствора выдѣляется немного амміака съ образованіемъ въ растворѣ кислой сѣрноаммоніевой соли.

Растворъ этой соли въ 30%-номъ растворѣ перекиси водорода выдѣляетъ при испареніи кристаллы состава $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. При нагреваніи этого раствора подъ уменьшеннымъ давленіемъ отгоняется очень крѣпкій растворъ перекиси водорода.

Азотноаммоніевая соль $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ расплывается на воздухъ; при нагреваніи разлагается на воду и закись азота (119). Извѣстны три кристаллическія формы этой соли (70), съ опредѣленными переходными температурами.

Фосфорноаммоніевыя соли. Трехметалльная соль $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ выдѣляется при смѣшеніи крѣпкихъ растворовъ фосфорной кислоты и амміака въ видѣ кристаллическаго осадка, при высушиваніи выдѣляющаго амміакъ и переходящаго въ двуметалльную соль $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. При кипяченіи раствора двуметалльной соли также выдѣляется амміакъ и получается однометалльная соль $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$.

Наиболѣе извѣстна двойная фосфорноаммонійнонатріевая соль, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (фосфорная соль, микрокосмическая соль), образующая большіе прозрачные кристаллы. При нагреваніи она плавится, выдѣляетъ воду и амміакъ и переходитъ въ стекловидную массу, метафосфорнонатріевую соль NaPO_3 .

Углеаммоніевая соль получалась прежде посредствомъ сухой перегонки азотистыхъ органическихъ веществъ, напр., рога, кожи и т. п. Отсюда ея старинное названіе соли оленьяго рога; въ настоящее время получается сухой перегонкой смѣси углекальціевой соли съ нашатыремъ или сѣрноамміачной солью. Продажная соль состоитъ изъ смѣси (молекула на молекулу) кислой углеаммоніевой соли NH_4HCO_3 и карбаминновоамміачной соли $\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$ (т. е. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). На основаніи состава, отвѣчающаго общей формулѣ $(\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, она называется иногда полуторноуглеаммоніевой солью. При пропусканіи амміака въ концентрирован-

ный водный раствор этой соли осажается средняя соль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ въ видѣ кристаллическаго порошка; она сильно пахнетъ амміакомъ и на воздухѣ медленно переходитъ въ кислую углеаммоніевую соль $\text{NH}_4.\text{HCO}_3$, представляющую собою бѣлый порошокъ безъ запаха, трудно растворимый въ водѣ. Эта же кислая соль образуется и непосредственно изъ полуторной соли, такъ какъ она на воздухѣ выдѣляетъ углекислоту и амміакъ (пахнетъ амміакомъ) съ образованіемъ кислой углеаммоніевой соли, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$.

Сѣрнистый аммоній находитъ примѣненіе въ анализѣ (73). При насыщеніи воднаго амміака сѣрводородомъ образуется растворъ сульфидрата аммонія $\text{NH}_4.\text{HS}$ въ видѣ безцвѣтной жидкости, которая вскорѣ окрашивается въ желтый цвѣтъ вслѣдствіе образованія многосѣрнистыхъ соединеній аммонія. Кислородъ воздуха окисляетъ часть сѣрводорода, съ выдѣленіемъ сѣры, которая соединяется съ $\text{NH}_4.\text{HS}$ съ образованіемъ многосѣрнистыхъ соединеній. Многосѣрнистыя соединенія аммонія получаются также при раствореніи сѣры въ растворѣ сульфидрата аммонія ¹⁾.

При смѣшеніи 2 об. NH_3 и 1 об. H_2S при -18° получается бѣлая кристаллическая масса, разлагающаяся при обыкновенной температурѣ на $\text{NH}_4.\text{HS}$ и NH_3 . Соединеніе $\text{NH}_4.\text{HS}$ можетъ быть получено въ кристаллическомъ состояніи, при пропусканіи сѣрводорода въ спиртовый растворъ амміака. При 45° оно нацѣло разлагается на равные объемы NH_3 и H_2S .

Растворы солей.

235. Всѣ твердыя вещества растворимы во всѣхъ жидкостяхъ, но растворимость ихъ можетъ измѣняться отъ нуля до безконечно большой величины. Если въ растворъ переходитъ безконечно малое количество твердаго вещества, принято говорить, что оно нерастворимо въ данной жидкости, но если бы способы изслѣдованія были болѣе совершенны и для самаго изслѣдованія можно было бы взять достаточно большое количество раствора, несомнѣнно въ такихъ случаяхъ можно было бы доказать нѣкоторую растворимость такихъ „нерастворимыхъ“ веществъ. И дѣйствительно, для многихъ такъ называемыхъ нерастворимыхъ веществъ удалось съ достовѣрностью

¹⁾ Для приготовленія раствора нейтральнаго сѣрнистаго аммонія, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, примѣняемаго при анализѣ, растворъ амміака дѣлятъ на двѣ равныя части, одну часть насыщаютъ сѣрводородомъ до образованія сульфидрата аммонія и затѣмъ прибавляютъ вторую половину раствора амміака ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4.\text{HS}$; $\text{NH}_4.\text{HS} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}$).

доказать ихъ переходъ въ растворъ въ опредѣленныхъ количествахъ. Если ограничиться водными растворами солей (основаній и кислотъ), то и здѣсь мы находимъ тоже разнообразіе растворимости, какъ и при другихъ твердыхъ веществахъ и жидкостяхъ; напр., песокъ, сѣрнобаріевая соль, іодистое серебро—„нерастворимы“, ѣдкое кали или сѣрная кислота образуютъ растворы съ самыми малыми количествами воды.

Приведемъ слѣдующія данныя для растворимости солей:

Соли K, Na и NH₄ растворимы.—Среднія соли кислотъ HNO₃, HClO₃ и C₂H₃O₂ растворимы.—Среднія соли соляной кислоты растворимы (за исключеніемъ солей Ag, Hg и Pb).—Среднія соли сѣрной кислоты растворимы (исключая солей Ba, Sr, Ca и Pb).—Гидраты окисей нерастворимы (за исключеніемъ щелочныхъ и щелочно-земельныхъ металловъ).—Среднія углекислыя, фосфорнокислыя и сѣрнистыя соединенія нерастворимы (за исключеніемъ щелочныхъ металловъ).—Основные соли нерастворимы.—Кислые соли растворимы, если сама кислота растворима.

Растворимость, т. е. максимальное количество соли, переходящее въ растворъ, является функціей температуры и давленія; что касается вліянія температуры, то въ большинствѣ случаевъ растворимость увеличивается съ повышеніемъ температуры. Если на оси абсциссъ нанести температуру, и на оси ординатъ количество соли, растворяющейся въ 100 ч. воды, получаются кривыя растворимости (рис. 64), наглядно изображающія измѣненіе растворимости съ измѣненіями температуры.

Для нѣкоторыхъ солей, напр., азотнокаліевой соли, растворимость сильно увеличивается съ повышеніемъ температуры, для другихъ солей, напр., поваренной соли, она почти не измѣняется; извѣстны и такіе случаи, напр., для гидрата окиси кальція и сѣрнокальціевой соли, когда растворимость съ повышеніемъ температуры (въ опредѣленныхъ предѣлахъ) уменьшается. Какъ уже указано въ 103, эти явленія находятся въ зависимости отъ теплотъ растворенія, т. е. того теплового эффекта, которымъ сопровождается раствореніе согласно принципу подвижнаго равновѣсія *Вантъ Гоффа*. Напр., азотнокаліевая соль растворяется въ водѣ со значительнымъ поглощеніемъ тепла, и въ зависимости отъ этого растворимость ея съ повышеніемъ температуры увеличивается.

286. Теплота растворенія понимается различно. Слѣдуетъ различать, во первыхъ, тепловой эффектъ при раствореніи соли въ очень большомъ количествѣ воды, во вторыхъ, тепловой эффектъ растворенія соли въ почти насыщенномъ растворѣ; и въ третьихъ—общую теплоту растворенія, т. е.

общий тепловой эффект при растворении соли в воду до насыщения. Эти три величины имеют различное значение, и могут даже быть различные знаки, как, напр., хлорная мѣдь $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; при растворении 1 гр.-моле-

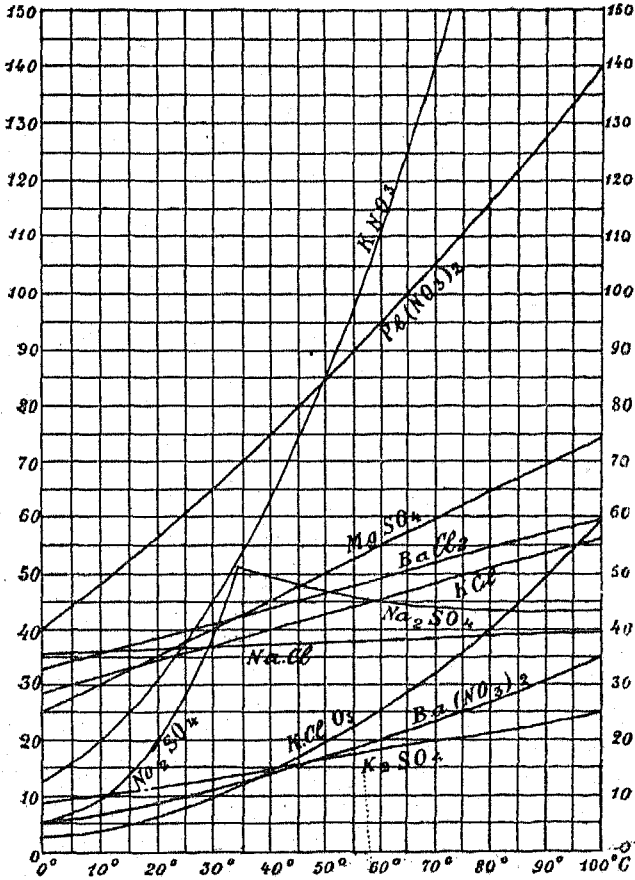


Рис. 64. Кривые растворимости.

кулы ея въ 108 гр.-мол. воды при 11° получается тепловой эффект $+3.71$ cal.; при растворении 19.56 гр.-мол. въ томъ же количествѣ воды тепловой эффект составляетъ -3.129 cal.

По отношенію къ принципу *Вантэ Гоффа* подъ теплотой растворенія слѣдуетъ понимать теплоту растворенія соли въ насыщенномъ растворѣ, такъ какъ этотъ принципъ предполагаетъ систему: соль + насыщенный растворъ; при измѣненіи температуры происходитъ перемѣщеніе равновѣсія, т. е. происходитъ раствореніе соли, или выдѣленіе ея изъ раствора; въ томъ

и другомъ случаѣ получается одинаковій тепловой эффектъ (раствореніе въ насыщенномъ растворѣ), но съ обратными знаками. Вначалѣ это обстоятельство было упущено изъ виду, и явленія растворенія считались исключеніемъ изъ принципа *Вантъ Гоффа*; ближайшее изученіе вопроса показало ошибочность такого взгляда.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ растворимость соли при повышеніи температуры сначала увеличивается, а затѣмъ постепенно уменьшается, такъ что кривая растворимости даетъ максимумъ (рис. 65).

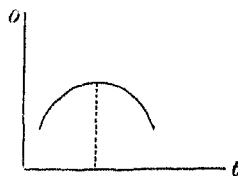


Рис. 65.

Согласно принципу *Вантъ Гоффа*, въ повышающейся части кривой теплота растворенія такой соли отрицательная, въ максимальной точкѣ она равна нулю и въ понижающейся части — положительная; это наблюдается, напр., для гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; максимумъ кривой отвѣчаетъ температурѣ около 38° , и теплота растворенія при этой температурѣ найдена равной нулю, при 14° она равна — 0.36 cal. , выше 35° равна $+ 0.24 \text{ cal.}$

Что касается измѣненія растворимости въ зависимости отъ давления, то оно въ большинствѣ случаевъ весьма незначительно и вполне согласно съ принципомъ *Ле-Шателье*. Такъ, напр., хлористый аммоній растворяется съ увеличеніемъ объема, и поэтому растворимость его уменьшается съ увеличеніемъ давления (на 1% при увеличеніи давления на 160 атмосферъ); мѣдннй купоросъ растворяется съ сокращеніемъ объема и растворимость его увеличивается на 3.2% при увеличеніи давления на 60 атмосферъ.

237. Въ прежнее время допускалась возможность строгаго разграниченія понятій „растворенное вещество“ и „растворитель“. Оказалось, однако, что между составными частями раствора не имѣется принципиальнаго различія, и поэтому водные растворы опредѣляются какъ „жидкіе комплексы, одной изъ составныхъ частей которыхъ является вода“, вмѣсто прежняго опредѣленія; „вода, въ которой растворены различныя вещества“. Отсутствие такого принципиальнаго различія доказывается прежде всего на основаніи явленій, наблюдаемыхъ при охлажденіи растворовъ солей.

Разсмотримъ, напр., не вполне насыщенный растворъ хлористаго калия при какой-либо опредѣленной температурѣ; мы имѣемъ въ немъ 2 вещества (KCl и H_2O) и 2 фазы (71), т. е. неполное рав-

новѣіе. При охлажденіи такого раствора выдѣляется хлористый калий, получаютъ 3 фазы, и равновѣіе дѣлается полнымъ. Далѣе, извѣстно, что измѣненіе количествъ отдѣльныхъ фазъ не оказываетъ вліянія на состояніе полного равновѣсія, т. е. при введеніи въ систему избытка соли, концентрація насыщеннаго раствора или пара остается безъ измѣненія. Точно также измѣненій не наблюдается и въ случаѣ прибавленія воды или увеличенія объема пара, если только сохраняются все три фазы.

При дальнѣйшемъ охлажденіи выдѣляется все большее количество хлористаго калия, и наконецъ наступаетъ моментъ, когда вся жидкость застываетъ въ смѣсь соли и льда. Эта точка называется криогидратной или эвтектической точкой.

Прежде полагали, что въ этой точкѣ образуется химическое соединеніе соли и воды (криогидратъ); но, что въ данномъ случаѣ имѣется смѣсь, а не соединеніе, въ этомъ можно убѣдиться при разсмотрѣніи застывшаго раствора какой либо окрашенной соли (напр., K_2CrO_4) подъ микроскопомъ; съ другой стороны составъ этихъ криогидратовъ измѣняется, если замерзаніе происходитъ подъ различными давленіями.

Разсмотримъ теперь явленія при охлажденіи разбавленнаго раствора того же хлористаго калия. Въ извѣстный моментъ начинается при охлажденіи выдѣленіе льда и также получается система полного равновѣсія, такъ какъ ледъ является третьей фазой. Такой растворъ можно поэтому считать насыщеннымъ въ отношеніи льда; въ предыдущемъ случаѣ онъ былъ насыщенъ по отношенію къ хлористому калию. Увеличеніе количества твердой фазы, льда (71), такъ же мало вліяетъ на состояніе равновѣсія, какъ прежде прибавленіе хлористаго калия.

Прибавленіе хлористаго калия въ данномъ случаѣ влечетъ за собою переходъ части льда въ жидкое состояніе, пока не будетъ достигнута концентрація жидкой фазы, отвѣчающая данной постоянной температурѣ; это явленіе можно сравнить съ прибавленіемъ воды къ насыщенному раствору хлористаго калия, находящемуся въ прикосновеніи съ твердымъ хлористымъ калиемъ, причемъ въ обоихъ случаяхъ происходитъ раствореніе твердой фазы. При повышеніи температуры происходитъ раствореніе льда, при пониженіи температуры его выдѣленіе; такимъ же образомъ при повышеніи температуры происходитъ раствореніе хлористаго калия, а при пониженіи температуры онъ выдѣляется изъ раствора. При дальнѣйшемъ охлажденіи слабого раствора выдѣляется все большее ко-

личество льда, пока не будетъ достигнута криогидратная точка, при которой растворъ нацѣло застываетъ въ смѣсь соли и льда. Аналогія въ обоихъ случаяхъ, какъ видно, полная.

Криогидратная точка является такимъ образомъ точкой пересѣченія двухъ кривыхъ, кривой растворимости соли и кривой растворимости льда.

Другое подтвержденіе того, что не слѣдуетъ принципиально дѣлать различіе между растворителемъ и раствореннымъ веществомъ, даетъ разсмотрѣніе растворовъ нѣкоторыхъ солей съ кристаллизационной водою, напр., $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Насыщенный водный растворъ CaCl_2 при 30.2° имѣетъ составъ, съ точностью отвѣчающій формулѣ $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. При этой температурѣ соль состава $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ плавится въ однородную жидкость; если ввести въ нее H_2O или CaCl_2 , то въ обоихъ случаяхъ при охлажденіи выдѣляются кристаллы $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, такъ какъ въ томъ и другомъ случаѣ, т. е. отъ прибавленія воды, или отъ прибавленія CaCl_2 , температура затвердѣванія понижается. Въ первомъ случаѣ гидратъ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ находится въ равновѣснн съ растворомъ, содержащимъ больше воды, чѣмъ этотъ гидратъ; такой растворъ можно поэтому назвать воднымъ растворомъ въ обыкновенномъ смыслѣ этого слова; во второмъ случаѣ гидратъ находится въ равновѣснн съ жидкостью, которая содержитъ больше CaCl_2 , чѣмъ гидратъ, и которую поэтому слѣдуетъ разсматривать какъ растворъ гидрата въ растворѣ хлористаго кальція.

Кривыя растворимости различныхъ солей (рис. 64), въ общемъ болѣе или менѣе правильны, и только для одной изъ солей, а именно сѣрнионатріевой соли, при 33° наблюдается рѣзкое измѣненіе направленія кривой. Это явленіе наблюдается нерѣдко и для другихъ солей, содержащихъ, подобно сѣрнионатріевой соли, кристаллизационную воду, и объясняется слѣдующимъ образомъ. Въ 225 было упомянуто, что сѣрнионатріевая соль при 33° имѣетъ переходную точку, въ которой соль состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ переходитъ въ Na_2SO_4 и $10\text{H}_2\text{O}$. Поэтому до 33° твердой фазой является водная соль; выше этой температуры твердая фаза измѣняетъ составъ и переходитъ въ безводную соль, что и влечетъ за собой перемѣну направленія кривой растворимости: ниже 33° она отвѣчаетъ водной соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$, выше этой температуры—безводной соли Na_2SO_4 . Переломъ кривой при 33° является, слѣдовательно, точкой пересѣченія кривыхъ растворимости $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{aq}$ и Na_2SO_4 .

Кромѣ того растворимость безводной сѣрниатріевои соли уменьшится съ повышеніемъ температуры, а потому кривая растворимости выше 33° приближается къ оси абсциссъ.

Такимъ образомъ растворимость двухъ видоизмѣненій одного и того же вещества, связанныхъ между собою переходной точкой, одинакова въ этой точкѣ. Это составляетъ общее правило для всѣхъ подобныхъ случаевъ, и можетъ быть доказано, какъ и въ 70, одинаковой величиной упругости пара въ переходной точкѣ для обоихъ случаевъ. Можно даже воспользоваться тѣмъ же рисункомъ, имѣя только въ виду, что при одинаковой температурѣ растворимость неустойчивой формы всегда больше, чѣмъ устойчивой. Определеніе упругости пара вмѣстѣ съ тѣмъ можетъ служить для опредѣленія переходной точки.

Въ общемъ, какъ указываетъ *Оствальдъ*, растворимость различныхъ веществъ зависитъ отъ того состоянія, въ которомъ они находятся. Твердая фаза опредѣляетъ равновѣсіе не только своими химическими свойствами, но и тѣмъ видоизмѣненіемъ, въ видѣ котораго она участвуетъ въ равновѣсіи. Такъ, напр., различныя видоизмѣненія одного и того же полиморфнаго вещества или различные кристалло-гидраты одной и той же соли обуславливаютъ при прочихъ равныхъ условіяхъ такое же число растворовъ съ различной величиной растворимости.

Водная соль можетъ образовать различные гидраты, связанные между собой переходными точками. Напр., соль съ $(m + n)$ молекулами кристаллизационной воды при определенной температурѣ переходитъ въ другую соль съ m мол. кристаллизационной воды, которая при болѣе высокой температурѣ въ свою очередь переходитъ въ безводную соль. Кривая растворимости въ этихъ переходныхъ точкахъ каждый разъ измѣняетъ направленіе вслѣдствіе измѣненія твердой фазы, и получается кривая растворимости, показанная на рис. 66.

Разсмотримъ ближе эту кривую; положимъ, что при 0° (точка А на рис. 66) мы имѣемъ вначалѣ только воду и ледъ; затѣмъ растворимъ постепенно небольшія количества соли. Для сохраненія фазы льда, температуру при этомъ необходимо послѣдовательно понижать, такъ какъ растворъ соли имѣетъ болѣе низкую температуру замерзанія, чѣмъ чистая вода; получается кривая растворимости *AK*, доходящая до точки *K*, въ которой соль больше не растворяется, такъ какъ вся вода въ этой точкѣ превращается

въ лёдъ; здѣсь мы имѣемъ, слѣдовательно, смѣсь льда и твердой соли, или, другими словами, *K* представляетъ собою криогидратную точку.

Для того, чтобы, начиная отъ *K*, увеличить количество растворенной соли, необходимо повысить температуру, что повлечетъ за

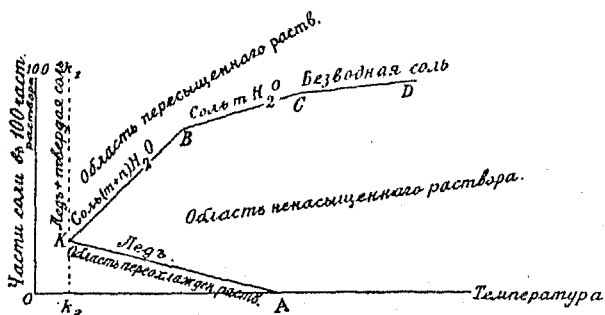


Рис. 66.

собою исчезновение фазы льда, и замѣну ея твердой солью съ $(m + n)$ молекулами кристаллизационной воды („Bodenkörper“). Для получения болѣе концентрированныхъ растворовъ, необходимо постепенно повышать температуру, и получается кривая *KВ*, въ которой *В* представляетъ собою точку перехода отъ соли съ $(m + n)$ молекулами кристаллизационной воды къ соли съ *m* молекулами H_2O ; въ этой точкѣ кривая измѣняетъ направление, причемъ влѣво отъ *В* кривая растворимости соли съ $(m + n)$ H_2O идетъ круче, чѣмъ кривая (вправо отъ *В*) соли съ mH_2O , какой бы видъ ни имѣли въ отдѣльности кривыя *КВ* и *ВС*. Объясняется это такимъ же образомъ, какъ при переходѣ льда въ воду или ромбической сѣры въ одноклиномѣрную (70). Точка *С*, наконецъ, является второй переходной точкой отъ соли съ mH_2O къ безводной соли, и кривая растворимости въ этой точкѣ снова мѣняетъ направление. Длина кривой *СD*, въ сторону *D*, зависитъ отъ различныхъ условий. Въ некоторыхъ случаяхъ, напр., для азотносеребряной соли, она оканчивается при температурѣ плавленія безводной соли (при концентраціи раствора равной 100%). Въ другихъ случаяхъ расплавленная соль образуетъ жидкій слой подъ насыщеннымъ растворомъ. Наконецъ, сѣрномѣдная соль при известной температурѣ въ соприкосновеніи съ насыщеннымъ растворомъ теряетъ кристаллизационную воду; при дальнѣйшемъ повышеніи температуры рас-

творимость ея уменьшается, и въ заключеніе она дѣлается почти совершенно нерастворимой.

Если черезъ точку K провести линію k_1k_2 , параллельную оси ординатъ, плоскость рисунка линіями k_1k_2 и $AKBCD$ раздѣляется на слѣдующія области. Направо отъ кривой растворимости получается область ненасыщенныхъ растворовъ: AKk_2 представляетъ область переохлажденныхъ растворовъ, k_1KBCD область пересыщенныхъ растворовъ. Направо отъ линіи k_1k_2 при обыкновенномъ давленіи можетъ существовать только ледъ + твердая соль.

Кривая растворимости, подобная изображенной на рис. 66, можетъ и наоборотъ служить для констатированія соединеній соли съ водой. Съ точки зрѣнія криогидратной теоріи каждое измѣненіе направленія кривой растворимости указываетъ на образованіе соли съ другимъ содержаніемъ кристаллизаціонной воды; каждому отрѣзку кривой отвѣчаетъ поэтому другая соль, т. е. другая твердая фаза.

Составъ твердыхъ фазъ кривыми растворимости непосредственно не опредѣляется, кромѣ тѣхъ случаевъ, когда онѣ плавятся безъ измѣненія состава, или, что то же самое, когда онѣ могутъ находиться въ равновѣсіи съ жидкой фазой того же состава. Для солей въ водныхъ растворахъ это наблюдается довольно рѣдко; примѣромъ можетъ служить шестиводный хлористый кальцій $CaCl_2 \cdot 6aq$. Изслѣдованіе кривой растворимости или плавленія въ этомъ случаѣ даетъ цѣнныя указанія для констатированія соединеній. Для поясненія этого вопроса рассмотримъ сначала систему изъ двухъ веществъ A и B , не способныхъ вступать между собою въ соединеніе. На рис. 67 изображена кривая плавленія, получаемая отъ прибавленія вещества B къ веществу A . Температура плавленія сначала падаетъ, пока не достигнетъ эктектической точки E . Вдоль AE изъ плава выдѣляется только вещество A , въ точкѣ E также и вещество B . Если прибавитъ новыя количества вещества B , температура плавленія повышается, и получается кривая EB , оканчивающаяся при температурѣ плавленія чистаго вещества B . Вдоль

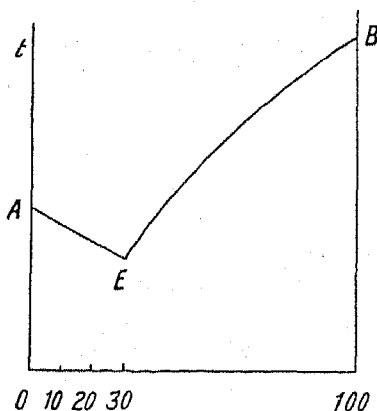


Рис. 67.

линии EB изъ плава выдѣляется только вещество B . Предположимъ теперь, что вещества A и B могутъ образоватъ соединеніе AB

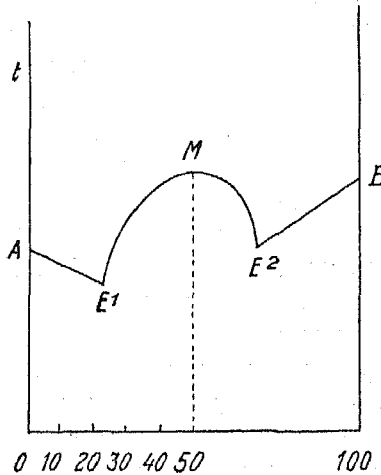


Рис. 68.

въ молекулярномъ отношеніи 1:1 (рис. 68). Отъ прибавленія B къ A образуется соединенія AB , которое растворяется въ избыткѣ вещества A , съ пониженіемъ его температуры плавленія. Послѣ прибавленія опредѣленнаго количества B температура плавленія понижается до точки E_1 , въ которой изъ плава выдѣляется какъ A , такъ и AB . Точка E_1 представляетъ собою эвтектическую точку для A и AB . При дальнѣйшемъ прибавленія B температура плавленія сначала повышается, какъ и въ томъ случаѣ, когда

не образуется соединенія между компонентами, и изъ плава выдѣляется только соединеніе AB . По мѣрѣ прибавленія B количество образующагося соединенія AB увеличивается, въ точкѣ M вещество A исчезаетъ, и вся масса состоитъ изъ одного только соединенія AB , съ температурой плавленія M . Въ этой точкѣ температура плавленія достигаетъ максимума, такъ какъ прибавленіе, безразлично A или B , понижаетъ температуру плавленія соединенія AB . Дальнѣйшее направленіе кривой плавленія понятно само собою. Отъ прибавленія B къ AB температура плавленія понижается; сначала изъ плава выдѣляется соединеніе AB , до эвтектической точки E_2 , въ которой происходитъ выдѣленіе смѣси AB и B . Дальнѣйшее прибавленіе B снова повышаетъ температуру плавленія, и кривая затѣмъ оканчивается въ B , при температурѣ плавленія чистаго вещества B .

Если A и B образуютъ нѣсколько соединеній, то для каждаго изъ этихъ соединеній на кривой прибавляется новыи максимумъ. Каждый такой максимумъ отвѣчаетъ температурѣ плавленія опредѣленнаго соединенія между A и B . Для поясненія сказаннаго могутъ служить слѣдующіе примѣры.

1. Система $SO_3 + H_2O$. Существуетъ рядъ гидратовъ, опредѣляемыхъ кривою температуръ плавленія.

Обзоръ этихъ гидратовъ даетъ кривая температуръ плавленія смѣсей SO_3 и воды (рис. 69). Смѣсь изъ 62% SO_3 + 38% H_2O

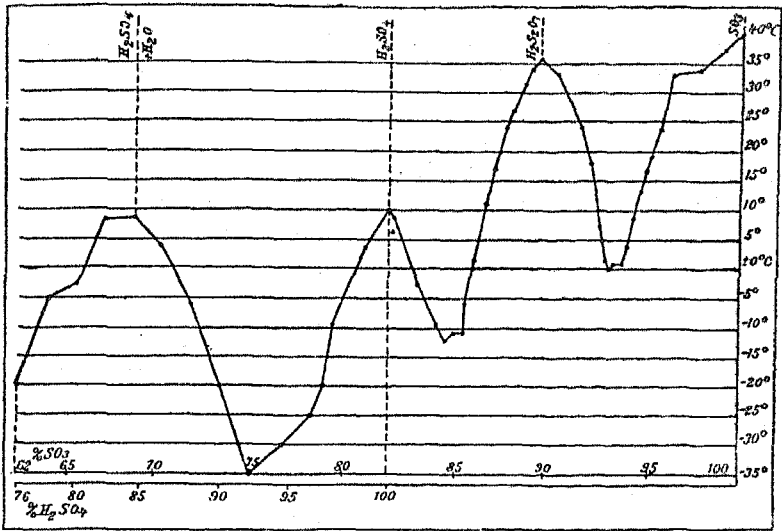


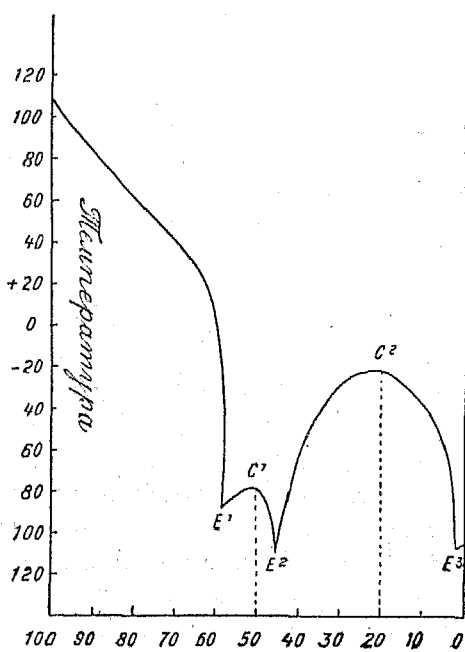
Рис. 69. Кривая температуръ плавленія системы $x\text{SO}_3 + y\text{H}_2\text{O}$.

имѣетъ температуру затвердѣванія -20° . Отъ прибавленія SO_3 эта температура повышается, и при составѣ смѣси, отвѣчающей формулѣ $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, получается первый максимумъ при $+8^\circ$. Смѣсь застываетъ нацѣло съ образованіемъ гидрата указанного состава. Дальнѣйшее прибавленіе SO_3 оказываетъ на температуру плавленія гидрата $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ такое же вліяніе, какъ и всякая другая посторонняя примѣсь къ какому либо однородному веществу: температура плавленія сначала понижается (42), и при охлажденіи выдѣляется гидратъ $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Смѣси состава $3\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_3$ отвѣчаетъ эвтектическая точка, и вся масса застываетъ при -35° въ смѣсь $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 . Дальнѣйшее прибавленіе SO_3 влечетъ за собою повышеніе температуры плавленія, и при $+10^\circ$ получается второй максимумъ, при которомъ вся смѣсь застываетъ въ однородные кристаллы состава H_2SO_4 . Вдоль восходящей части этой кривой выдѣляются кристаллы H_2SO_4 . Наконецъ получается третій максимумъ, отвѣчающій гидрату $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (пироксѣрная кислота), затѣмъ кривая оканчивается при $+40^\circ$, т. е. температурѣ плавленія азбестообразнаго видоизмѣненія сѣрнаго ангидрида.

2. Въ другихъ, не водныхъ растворахъ, отношеніе растворителя и раствореннаго вещества, то же самое, какъ видно изъ разсмотрѣнія системы S + Cl.

Въ 75 было упомянуто, что, хотя соединеніе SCl_4 и не удалось выдѣлить въ чистомъ состояніи, тѣмъ не менѣе видъ кривой температуры плавленія системы S + Cl несомнѣнно указываетъ на существованіе подобнаго соединенія.

И, дѣйствительно, точка C_2 (рис. 70) представляетъ максимумъ для 20 атомныхъ процентовъ сѣры, соотвѣтственно соединенію



Составъ смѣсей въ атомныхъ процентахъ.

Рис. 70. Кривая темп. плавл. системы S + Cl.

SCl_4 . Точки E_1, E_2, E_3 — эвтектическія точки для S + S_2Cl_2 ; S_2Cl_2 + SCl_4 и SCl_4 + Cl₂, тогда какъ максимумъ C_1 отвѣчаетъ соединенію S_2Cl_2 .

Пересыщенные растворы. Растворъ сѣрнонатріевой соли, насыщенный нѣсколько ниже 33° , можетъ быть при тщательномъ устраненіи соприкосновенія съ твердой солью, охлажденъ до комнатной температуры безъ выдѣленія соли; но достаточно введенія въ такой растворъ малѣйшаго кристаллика сѣрнонатріевой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, для того, чтобы немедленно произошло выдѣленіе этой соли.

Извѣстенъ цѣлый рядъ другихъ солей, кромѣ сѣрнонатріевой, обладающихъ свойствомъ давать такіе же растворы, напр., сѣрноватистонатріевая соль, нѣкоторые соли азотной кислоты и т. д. Подобные растворы называются пересыщенными; они обладаютъ большою устойчивостью; ихъ можно встряхивать, потирать стеклянной палочкой (что вообще способствуетъ кристаллизациі), не вызывая кристаллизациі, если только въ растворъ не попадутъ слѣды

твердой соли. Такую систему, не устойчивую только при одномъ условіи, называютъ метаустойчивой системой.

При дальнѣйшемъ охлажденіи пересыщенного раствора сѣрнонатріевой соли ниже комнатной температуры, видѣются кристаллы другого гидрата, состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{aq}$; образовавшаяся такимъ образомъ система все еще находится въ метаустойчивомъ состояніи, такъ какъ достаточно соприкосновенія съ малѣйшимъ количествомъ соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ для того, чтобы перевести ее въ устойчивую систему съ кристаллами $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Количество соли, достаточное для нарушенія метаустойчиваго состоянія пересыщенного раствора, по *Оствальду* отвѣчаетъ величинамъ порядка 10^{-10} грм. Поэтому становится понятнымъ, что недавно еще допускалась возможность самопроизвольнаго перехода пересыщенного раствора въ устойчивое состояніе. Въ воздухѣ (въ особенности въ лабораторіяхъ) всегда носится мельчайшія частички кристаллической пыли и поэтому большей частью достаточно открыть сосудъ съ пересыщеннымъ растворомъ для того, чтобы вызвать кристаллизацію.

238. На основаніи данныхъ, изложенныхъ въ 65 и 66, кислоты, основанія и соли въ водныхъ растворахъ считаются разложенными на іоны. Эта электролитическая диссоціація можетъ быть болѣе или менѣе полной, въ зависимости отъ природы раствореннаго вещества, температуры раствора и его концентраціи. Напр. соляная и азотная кислоты въ $\frac{1}{10}$ -нормальныхъ растворахъ почти нацѣло разложены на іоны, углекислота и кремнекислота почти вовсе не разложены; изъ основаній въ растворахъ этой концентраціи почти нацѣло разложены ѣдкій натръ, ѣдкое кали и водныя окиси щелочноземельныхъ металловъ. То же различіе наблюдается и у солей; соли щелочныхъ металловъ почти нацѣло разложены, хлорная ртуть вовсе не распадается на іоны; при описаніи отдѣльныхъ металловъ на эти явленія будетъ указано подробнѣе.

Слѣдующій опытъ (рис. 71) наглядно показываетъ различную электропроводность эквивалентныхъ растворовъ различныхъ электролитовъ, и, слѣдовательно, различную степень ихъ ионизаціи.

Въ четыре стеклянныя цилиндра (діаметромъ въ 3 сант.) вставлены горизонтально по двѣ платиновыя пластинки, служащія электродами. Верхнія пластинки подвижны, нижнія соединены съ лампочками накалыванія, какъ показано на рисункѣ; черезъ приборъ можетъ быть пропущенъ токъ (лучше всего переменный) въ 110 вольтъ. Въ цилиндры наливаютъ по 120 куб. сант. дистиллированной воды и кромѣ того въ первый цилиндръ 5 куб. сант. $\frac{1}{2}$ -нормальнаго раствора соляной кислоты, во второй— $\frac{1}{2}$ -нормальнаго раствора сѣрной кислоты, въ третій — монохлороуксусной кислоты и въ че-

твердый — уксусной кислоты, при одинаковом во всех цилиндрах расстоянии между электродами. Ярче всего горит лампа, включенная в цепь

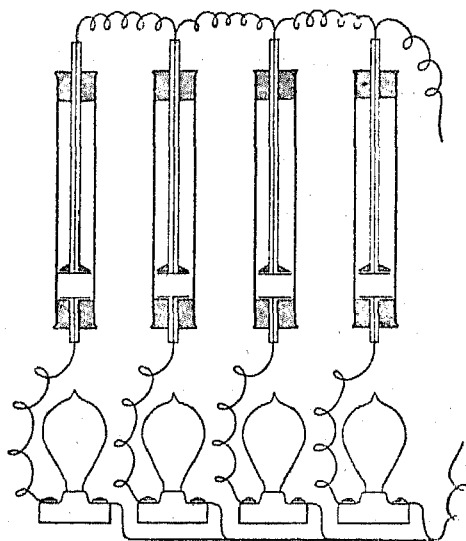


Рис. 71.

вследь за соляной кислотой, представляющей наименьшее сопротивление. Остальные лампы горят слабее, в том порядке, в каком перечислены кислоты с последовательно уменьшающейся ионизацией. Затем электроды сближают, пока все лампы не будут гореть одинаково ярко, причем электроды соляной кислоты остаются в прежнем положении, электроды уксусной кислоты почти соприкасаются, электроды других двух кислот занимают промежуточное положение.

Для того, чтобы показать, что соли щелочных металлов этих кислот, в противоположность самим кислотам, обладают почти одинаковой

электропроводностью и диссоциацией, растворы кислот нейтрализуют фидным кали, после чего лампы горят одинаково ярко при почти одинаковом расстоянии электродов во всех цилиндрах.

289. В растворах сильно ионизированных солей можно ожидать проявления в отдельности свойств катиона и аниона; раствор должен обладать свойствами обоих ионов, или, иначе говоря, свойства раствора должны быть аддитивны по отношению к обоим ионам.

Это, действительно, и наблюдается как на химических, так и физических свойствах растворов; что касается химических свойств, то растворы различных солей одного и того же металла, как известно, дают одни и те же реакции; напр., из растворов всех солей свинца сероводород осаждает черный сернистый свинец PbS , серная кислота — белую серносвинцовую соль $PbSO_4$ и т. д. С другой стороны растворы солей одной и той же кислоты также обладают одинаковыми реакциями, напр., соли серной кислоты дают белый осадок с хлористым барием. Все это было бы трудно объяснить без электролитической диссоциации, так как в твердом состоянии соли одного и того же металла

съ различными кислотами и, наоборотъ, соли одной и той же кислоты съ различными металлами рѣзко между собою отличаются, при допущеніи же іонизаціи въ водныхъ растворахъ такое отношеніе къ реактивамъ является необходимымъ слѣдствіемъ разложенія ихъ на іоны.

Аддитивность физическихъ свойствъ особенно бросается въ глаза на соляхъ окрашенныхъ кислотъ или оснований. *Оствальдъ* показалъ, что всѣ соли марганцовой кислоты съ безцвѣтнымъ основаниемъ даютъ въ эквивалентныхъ растворахъ тотъ же спектръ поглощенія (см. 263). Слабые растворы солей окиси мѣди снѣгаго цвѣта. Цвѣтъ солей марганцовой кислоты обусловливается окрашеннымъ аніономъ MnO_4' , цвѣтъ солей окиси мѣди окрашеннымъ катиономъ Cu^{++} .

Если растворитель не производитъ іонизаціи, соли одного и того же основанія могутъ быть различнаго цвѣта. Напр., растворъ азотнокобальтовой соли въ спиртѣ пурпурнаго цвѣта, растворъ хлористаго кобальта въ спиртѣ синевато-фіолетоваго цвѣта; если же разбавить эти растворы водою, въ обоихъ случаяхъ получаются растворы розоваго цвѣта. Другимъ примѣромъ могутъ служить спиртовые растворы хлорной мѣди и азотномѣдной соли; первый—темнозеленаго цвѣта, второй—снѣгаго цвѣта; отъ прибавленія воды оба раствора дѣлаются синими.

Аддитивный характеръ проявляется и на другихъ физическихъ свойствахъ. Но такъ какъ не всегда это можно доказать непосредственно (напр., для окрашенныхъ солей), приходится прибѣгать къ косвеннымъ доказательствамъ, какъ видно на слѣдующемъ примѣрѣ. Удѣльный вѣсъ растворовъ сахара довольно точно выражается уравненіемъ:

$$S = 1 + Kn,$$

гдѣ n число грм.-мол. сахара въ литрѣ, K постоянная величина. Та же формула примѣнима къ растворамъ какой либо сильно іонизированной соли, удѣльный вѣсъ которыхъ опредѣляется аніономъ по формулѣ $1 + \alpha n$, и катиономъ по формулѣ $1 + \beta n$, гдѣ α и β постоянныя величины. При существованіи аддитивности свойствъ, имѣемъ для удѣльнаго вѣса раствора:

$$S = 1 + n(\alpha + \beta);$$

величины α и β пока неизвѣстны. Для растворовъ другихъ солей съ тѣмъ же аніономъ удѣльный вѣсъ опредѣляется уравненіями:

$$S_1 = 1 + n(\alpha + \beta_1); S_2 = 1 + n(\alpha + \beta_2); S_3 = 1 + n(\alpha + \beta_3) \text{ и т. д.}$$

Для солей съ другимъ аніономъ, удѣльные вѣса растворовъ будутъ слѣдующіе:

$$S_1' = 1 + n(\alpha_1 + \beta_1); S_2' = 1 + n(\alpha_1 + \beta_2); S_3' = 1 + n(\alpha_1 + \beta_3) \text{ и т. д.}$$

Отсюда видно, что разности $S_1 - S_1'$; $S_2 - S_2'$; $S_3 - S_3'$ и т. д. должны имѣть одну и ту же величину, если только аддитивность свойствъ дѣйствительно существуетъ.

Нагляднымъ примѣромъ сказаннаго могутъ служить удѣльные вѣса растворовъ KCl, NaCl, NH₄Cl и KBr, NaBr, NH₄Br, для которыхъ KCl — KBr = NaCl — NaBr = NH₄Cl — NH₄Br. Такая аддитивность свойствъ наблюдается не только для удѣльныхъ вѣсовъ растворовъ, но и для другихъ физическихъ постоянныхъ, напр., для сжимаемости, капиллярности, коэффициентовъ преломленія и др. Во всѣхъ случаяхъ опытъ вполне подтверждаетъ данную выше схему аддитивности свойствъ.

Электролитическая диссоціація въ водныхъ растворахъ объясняетъ и тотъ фактъ, что при смѣшеніи по 1 граммъ-эквиваленту сильныхъ оснований и кислотъ въ слабыхъ растворахъ получается всегда одинъ и тотъ же calorическій эффектъ (+ 13.8 Cal.), такъ какъ единственная, происходящая при этомъ реакція, заключается въ образованіи воды изъ іоновъ H⁺ и OH⁻ (66). Точно также становится понятнымъ законъ термонеитральности, по которому смѣшеніе двухъ слабыхъ растворовъ солей не даетъ никакого calorического эффекта, вслѣдствіе того, что въ растворахъ, какъ до смѣшенія, такъ и послѣ смѣшенія ихъ, имѣются не соли, но ихъ іоны въ свободномъ состояніи.

Ацидиметрія и алкалиметрія. Теорія индикаторовъ.

240. Содержаніе свободныхъ кислотъ или оснований въ растворахъ опредѣляется удобнѣе всего при помощи объемнаго анализа (93). Методы объемнаго анализа для опредѣленія кислотъ и оснований составляютъ ацидиметрію и алкалиметрію. Положимъ, требуется опредѣлить содержаніе соляной кислоты въ данномъ объемѣ жидкости. Для этого берутъ отмѣренный объемъ этой жидкости, 50, 100 или больше куб. сант., въ зависимости отъ опредѣляемой концентраціи, и медленно изъ бюретки прибавляютъ растворъ ѣдкаго натра опредѣленной концентраціи. Опредѣляя моментъ нейтрализованія данной жидкости и отчитывая по бюреткѣ число израсходованныхъ для этого кубическихъ сантиметровъ раствора ѣд-

каго натра, можно простымъ вычисленіемъ опредѣлить содержаніе кислоты въ изслѣдуемомъ растворѣ.

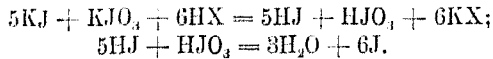
Примѣръ. Требуется опредѣлить содержаніе азотной кислоты въ 1 литрѣ раствора, если 10 куб. сант. его требуютъ для нейтрализованія 7.3 куб. сант. нормальнаго раствора щелочи.—Эти 7.3 куб. сант. щелочи эквивалентны такому же числу куб. сант. нормальнаго раствора азотной кислоты. Следовательно, 10 куб. сант. даннаго раствора азотной кислоты содержатъ 7.3 миллиграммъ-молекулъ азотной кислоты HNO_3 или 63×7.3 мгр., а одинъ литръ содержитъ въ сто разъ больше кислоты, т. е. 45.99 грм.

Для опредѣленія по этому способу количества кислоты или основанія необходимо имѣть растворъ щелочи или кислоты опредѣленной концентраціи, и затѣмъ реактивъ, при помощи котораго можно съ точностью опредѣлять моментъ нейтрализованія данной кислоты или основанія.

1. Приготовление раствора кислоты или щелочи опредѣленной концентраціи (титрованнаго раствора кислоты или щелочи) возможно различными способами. Нерѣдко исходятъ изъ щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, янтарной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ или винной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, такъ какъ эти кислоты представляютъ собою твердыя, кристаллическія вещества, легко получаемыя въ достаточно чистомъ состояніи, благодаря чему съ точностью отвѣсить требуемое для растворенія количество этихъ кислотъ. Обыкновенно отвѣшиваютъ 1 грм.-эквивалентъ $= \frac{1}{2}$ грм.-молекулы этихъ кислотъ (онѣ двуосновны), растворяютъ навѣску въ водѣ и разбавляютъ растворъ водою до 1 литра. При помощи такого нормальнаго раствора кислоты готовятъ затѣмъ нормальный растворъ щелочи, растворяя немного болѣе 1 грм.-эквивалента (или немного болѣе $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$ и т. д. граммъ-эквивалента) ѣдкаго натра или ѣдкаго кали (очень удобенъ для этой цѣли ѣдкій баритъ $\text{Ba}(\text{OH})_2$) и разбавляя этотъ растворъ водою такимъ образомъ, чтобы 1 куб. сант. его отвѣчалъ 1 куб. сант. приготовленнаго ранѣе раствора кислоты, т. е. чтобы растворъ щелочи также былъ нормальной (или $\frac{1}{2}$ -нормальной, $\frac{1}{10}$ -нормальной и т. д.) концентраціи.

Для приготовленія титрованныхъ растворовъ можно исходить и изъ угленатріевой соли (соды). Навѣска прокаленной соды растворяется въ водѣ, растворъ нагревается до кипѣнія и въ горячемъ состояніи титруется растворомъ кислоты, концентрацію (титръ) которой требуется опредѣлить.

Титръ кислоты можно также опредѣлить при помощи раствора смѣси іодистаго калия и іодноватой кислоты. При приливаніи кислоты происходитъ реакціи:



На каждый эквивалентъ приливаемой кислоты выдѣляется, слѣдовательно, 1 атомъ іода; количество выдѣленного іода опредѣляется титрованиемъ при помощи раствора сѣрноватистонатріевой соли. Способъ этотъ даетъ весьма точные результаты.

2. Опредѣленіе нейтральности раствора. Для опредѣленія момента, когда растворъ становится нейтральнымъ при взаимодействіи кислоты и щелочи, прибавляютъ ничтожное количество такого вещества, окрашивание котораго измѣняется самымъ незначительнымъ избыткомъ нейтрализующаго реактива. Такими веществами являются лакмусъ (синѣетъ отъ щелочи, краснѣетъ отъ кислоты), фенолфталеинъ (краснѣетъ отъ щелочи, безцвѣтенъ въ присутствіи кислотъ), метилоранжъ (желтѣетъ отъ щелочи, краснѣетъ отъ кислоты), и многія др. Поэтому при постепенномъ прибавленіи

раствора $\frac{\text{щелочи}}{\text{кислоты}}$ къ раствору $\frac{\text{кислоты}}{\text{щелочи}}$, въ присутствіи этихъ веществъ наблюдается измѣненіе цвѣта въ моментъ перехода отъ нейтральнаго раствора къ слабощелочному или слабокислому. При измѣненіи при этомъ красящія вещества называются индикаторами. Они большей частью слабокислотнаго характера (известны и слабоосновные индикаторы). Измѣненіе цвѣта часто зависитъ отъ образованія солей, окрашенныхъ въ другой цвѣтъ, чѣмъ ихъ свободныя кислоты.

241. Согласно теоріи электролитической диссоціи, теорія индикаторовъ сводится къ слѣдующему. Если прибавить нѣсколько капель раствора кислотнаго индикатора къ раствору кислоты, ничтожная сама по себѣ іонизація индикатора еще болѣе уменьшается въ присутствіи избытка титруемой сильной кислоты. Іоны OH' прибавляемой щелочи связываютъ іоны водорода титруемой кислоты, съ образованіемъ воды. Если данная кислота очень сильная, то все же до конца титрованія въ растворѣ остается достаточное количество іоновъ H' , для уничтоженія іонизаціи индикатора, и только первая капля избытка раствора щелочи образуетъ аніоны, окрашенные кислотнымъ индикаторомъ, такъ какъ щелочныя соли его уже сильно диссоціированы. Измѣненіе цвѣта въ такомъ случаѣ рѣзкое; оно обуславливается различіемъ цвѣта не разложенной на іоны молекулы индикатора и его аніона. Если же титруемая кислота слабая, то къ концу титрованія въ растворѣ не

имѣется достаточнаго количества іоновъ Н⁺ для уничтоженія іонизаціи индикатора, и наряду съ не диссоцірованнымъ индикаторомъ въ растворѣ образуются его окрашенные аніоны, раньше наступленія конца титрованія, т. е., другими словами, измѣненіе цвѣта получается не рѣзкое, и моментъ образованія нейтральнаго раствора опредѣлить съ точностью становится невозможнымъ. Тотъ же результатъ получается при титрованіи кислотъ ѣдкимъ натромъ, съ примѣсью угленатріевой соли. Въ этомъ случаѣ къ концу титрованія въ растворѣ имѣется только слабая угольная кислота, вслѣдствіе чего переѣвна цвѣта при титрованіи на холоду получается не рѣзка; слѣдовательно, при титрованіи соды, поташа и т. д. углекислоту слѣдуетъ выдѣлять кипяченіемъ растворовъ.

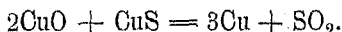
Поэтому, при титрованіи слабыхъ кислотъ слѣдуетъ пользоваться индикаторами, которые еще менѣе разлагаются на іоны чѣмъ титруемая кислота, и щелочныя соли которыхъ іонированы достаточно сильно для полученія рѣзкаго измѣненія цвѣта. Этому условію удовлетворяетъ фенолфталеинъ, недиссоціированныя молекулы котораго безцвѣтны, аніоны окрашены въ красный цвѣтъ. Такъ, напр., въ присутствіи фенолфталеина хорошо титруется уксусная кислота но, согласно указанному, только сильнымъ основаніемъ. Для титрованія слабого основанія фенолфталеинъ, напротивъ, не годится. Напр., фенолфталеинъ даетъ окрашиваніе только при нѣкоторомъ избыткѣ амміака, такъ какъ амміачное соединеніе фенолфталеина въ тѣхъ слабыхъ растворахъ, которые примѣняются при титрованіи, почти нацѣло разложено гидролитически на свободный амміакъ и свободный фенолфталеинъ.

При титрованіи слабого основанія, индикаторъ долженъ представлять собою сравнительно сильную кислоту, такъ какъ въ этомъ случаѣ къ концу титрованія (когда концентрація основанія уже незначительна) соль индикатора только въ слабой степени разложена гидролитически и еще преобладаетъ цвѣтъ его іоновъ. Для титрованія слѣдуетъ брать сильную кислоту (соляную, сѣрную кислоты), чтобы послѣ наступленія момента нейтрализаціи первыя же капли кислоты по возможности уничтожили электролитическую диссоціацію индикатора, и растворъ окрасился въ цвѣтъ неіонированнаго индикатора. Этими требованіямъ отвѣчаетъ метилоранжъ; имъ очень удобно титровать амміакъ. Іонизація остальныхъ индикаторовъ средняя между іонизаціей фенолфталеина и метилоранжа, представляющихъ предѣлы іонизаціи индикаторовъ въ обѣ стороны.

М ѣ д ь.

242. Мѣдь встрѣчается въ природѣ въ самородномъ состояніи на Уралѣ, Алтай, Кавказѣ, въ Сѣв. Америкѣ, Китаѣ и Японіи, въ кристаллахъ правильной системы. Кромѣ того наиболѣе распространены слѣдующія руды: красная мѣдная руда (Cu_2O), малахитъ и мѣдная лазурь (основныя углемѣдныя соли), мѣдный блескъ (Cu_2S) и мѣдный колчеданъ (CuFeS_2).

Полученіе мѣди изъ рудъ, не содержащихъ сѣры, сводится къ прокаливанію съ углемъ, причемъ мѣдь выплавляется. Если руда содержитъ сѣру и желѣзо, добываніе мѣди усложняется. Руду измельчаютъ и обжигаютъ, причемъ сѣрнистая мѣдь отчасти переходитъ въ окись мѣди; затѣмъ руду прокаливаютъ съ пескомъ, различными, содержащими кремнеземъ, плавнями и углемъ, причемъ желѣзо, но не мѣдь, превращается въ силикаты и переходитъ въ шлакъ (сплавленные силикаты). Переплавку съ плавнями повторяютъ до тѣхъ поръ, пока все желѣзо не перейдетъ въ шлакъ. Получаемая смѣсь окиси мѣди и сѣрнистой мѣди составляетъ такъ называемый купферштейнъ. Продолжительное прокалываніе купферштейна даетъ сырую (черную) мѣдь:



Въ заключеніе продуктъ прокаливаютъ съ углемъ для возстановленія неизмѣнной еще окиси мѣди.

Рафинированіе мѣди. Полученная такимъ образомъ черная мѣдь содержитъ еще незначительныя примѣси другихъ металловъ. Для полученія совершенно чистой мѣди (примѣняемой, напр., для электрическихъ проводовъ, такъ какъ она лучше проводитъ токъ, чѣмъ нечистая мѣдь), ее очищаютъ въ настоящее время электролитически. При электролизѣ раствора мѣди можно, при соблюденіи извѣстныхъ условій, получить чистую мѣдь въ видѣ плотной массы, тогда какъ примѣси остаются въ растворѣ или выдѣляются въ видѣ осадка. Изъ этого осадка (шламма) получаютъ значительныя количества серебра и золота, содержавшіяся въ сырой мѣди. Для электролитическаго рафинированія помѣщаютъ въ подкисленный сѣрною кислотой растворъ сѣрномѣдной соли плиты сырой и чистой мѣди. Если затѣмъ плиты сырой мѣди соединить съ положительнымъ полюсомъ, плиты чистой мѣди съ отрицательнымъ полюсомъ динамо-машинны, то на катодахъ осаждается чистая мѣдь, съ переходомъ въ растворъ эквивалентнаго количества сырой анодной мѣди. Въ 1900 г. суточное производство электролитической мѣди составляло въ Соединенныхъ Штатахъ 578.000 кгр. (половину міроваго производства).

Рыночная цѣна серебра, т. е. то количество золота, которое отвѣчаетъ 1 килограмму серебра, за послѣднія десятилѣтія значительно понизилась. Это объясняется не столько химическими усовершенствованіями процессовъ получения серебра, сколько открытіемъ, главнымъ образомъ въ Америкѣ (Южной Америкѣ, Мексикѣ, Соединенныхъ Штатахъ), новыхъ мѣсторожденій серебра. Обработкѣ подвергаются руды, содержащія до $\frac{1}{8}\%$, а при $\frac{1}{2}\%$ извлеченіе серебра очень выгодно. Если серебро извлекается попутно съ другими металлами, то это выгодно даже при содержаніи 0.01% серебра въ этихъ металлахъ. Еще въ 1870 году цѣна килограмма серебра была приблизительно 180 германскихъ марокъ; въ настоящее время 1 килограммъ серебра стоитъ приблизительно 80 германскихъ марокъ. Въ Германіи изъ 1 килограмма серебра готовятъ на 200 марокъ звонкой монеты.

Значительныя количества серебра примѣняются для серебренія мѣди и другихъ металловъ. Серебреніе производится обыкновенно гальванически (242). Предметъ, покрываемый серебромъ, служитъ катодомъ, серебряная пластинка — анодомъ. Серебреніе производится при помощи цѣпанстаго серебра, раствореннаго въ растворѣ цѣпанстаго калия.

Соединенія серебра.

246. Извѣстны слѣдующіе окислы серебра: недоокись серебра Ag_2O (квадратная окись серебра, очень непрочное соединеніе), окись серебра, Ag_2O — солеобразующій окисель, и перекись серебра AgO , образующаяся при дѣйствіи озона на металлическое серебро.

Окись серебра Ag_2O выдѣляется изъ растворовъ солей серебра въ видѣ темнубураго аморфнаго осадка, при дѣйствіи ѣдкаго натра, баритовой воды и т. п., не содержащихъ солей углекислоты; въ водѣ немного растворима (при 25° 2.16×10^{-4} грм.-мол. въ литрѣ). Въ растворѣ имѣется повидимому гидратъ окиси серебра $AgOH$, такъ какъ растворъ обладаетъ щелочной реакціей, и поэтому долженъ содержать гидроксильные іоны. Въ насыщенномъ растворѣ 70% молекулъ разложены на іоны. $AgOH$ поэтому менѣе сильное основаніе, чѣмъ ѣдкія щелочи, но значительно сильнѣе

сло золотниковъ чистаго серебра въ фунтѣ лигатурнаго металла. Серебряныя пздѣлія большей частью 84-й пробы, т. е. въ 96 золотникахъ сплава содержится 84 зол. серебра и 12 зол. мѣди. Русскій серебряный рубль 86,4-й пробы, т. е. содержитъ 90% серебра, разнѣнная мелкая монета 48-й пробы, т. е. содержитъ 50% серебра. Для различныхъ серебряныхъ пздѣлій въ Россіи обыкновенно употребляется серебро 84-й и 72-й пробы.

Пер.

амміака. Влажная окись серебра (AgOH) поглощает углекислоту воздуха. Соли серебра имѣютъ среднюю реакцію, тогда какъ соли большей части другихъ тяжелыхъ металловъ имѣютъ, вслѣдствіе гидролитическаго разложенія въ водныхъ растворахъ, кислую реакцію.

При нагреваніи до 250° окись серебра разлагается на элементы; водородъ возстановляетъ ее уже при 100° . Въ амміакѣ она легко растворима, съ образованіемъ комплекснаго іона $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$.

Хлористое серебро AgCl образуется при осажденіи растворовъ солей серебра соляной кислотой или растворами хлористыхъ металловъ, напр., хлористаго натрія, въ видѣ характернаго бѣлаго творожистаго осадка, очень мало растворимаго въ водѣ (1 вѣс. ч. въ 715800 вѣс. ч. воды при 13.8°).

При осторожномъ смѣшиваніи раствора серебряной соли съ растворомъ поваренной соли (или другого хлористаго металла), наступаетъ такой моментъ, когда жидкость образуетъ муть (AgCl) одинаково съ тѣмъ и съ другимъ растворомъ. Въ этомъ случаѣ жидкость насыщена хлористымъ серебромъ и не содержитъ другой соли серебра или другого хлористаго металла; въ виду очень сильнаго разбавленія такого раствора, можно допустить, что все растворенное въ немъ количество хлористаго серебра нацѣло разложено на іоны. Поэтому при введеніи въ жидкость безразлично іоновъ серебра или іоновъ хлора іонизація хлористаго серебра уменьшается, и образуются неразложившіяся молекулы хлористаго серебра, которые не могутъ болѣе оставаться въ растворѣ вслѣдствіе превышенія произведенія растворимости.

Хлористое серебро легко растворяется въ растворахъ амміака, ціанистаго калия и сѣрноватистонатріевой соли, съ образованіемъ комплексныхъ іоновъ.

При медленномъ испареніи въ темнотѣ при обыкновенной температурѣ раствора хлористаго серебра въ амміакѣ, хлористое серебро кристаллизуется въ хорошо образованныхъ октаэдрахъ.

Бромистое серебро AgBr растворимо менѣе хлористаго серебра; оно желтоватаго цвѣта, трудно растворяется въ амміакѣ и легко растворяется въ растворѣ сѣрноватистонатріевой соли. Йодистое серебро AgI , желтоватаго цвѣта, при обыкновенной температурѣ еще менѣе растворимо въ водѣ, чѣмъ бромистое серебро, и нерастворимо въ амміакѣ. При нагреваніи галоидныя соединенія серебра плавятся и образуютъ по остываніи рогообразную массу, легко рѣзющуюся ножомъ (роговое серебро, ср. 245).

Фтористое серебро AgF въ водѣ значительно болѣе растворимо, чѣмъ предыдущія галоидныя соединенія серебра.

Двойная соль цианистаго калия и цианистаго серебра $KAgCy_2$ получается при прибавленіи раствора цианистаго калия къ раствору соли серебра, очень легко растворяется въ водѣ и примѣняется при гальваническомъ серебряніи. При пропусканіи электрическаго тока на катодѣ первично выдѣляется калий, и аніонъ $AgCy'_2$ переходитъ къ аноду. Калий въ моментъ выдѣленія осаждаетъ серебро изъ избытка двойной соли по уравненію:



Такимъ образомъ серебро осаждается на катодѣ, между тѣмъ какъ аніонъ $AgCy'_2$ растворяетъ на серебряномъ анодѣ 1 атомъ серебра съ образованіемъ цианистаго серебра (2 мол. $AgCy$), которое съ цианистымъ калиемъ вновь образуетъ двойную соль, тогда какъ при платиновомъ анодѣ аніонъ $AgCy'_2$ выдѣляетъ газообразный цианъ, анодъ покрывается цианистымъ серебромъ, и токъ вскорѣ прерывается.

Все соли серебра, въ особенности хлористое, бромистое и іодистое серебро, свѣточувствительны, т. е. разлагаются свѣтомъ, преимущественно фіолетовыми и ультрафіолетовыми лучами спектра; при этомъ происходитъ выдѣленіе галоида, и соль принимаетъ сначала фіолетовую, затѣмъ черную окраску. Такой почернѣвшій препаратъ снова бѣлѣетъ при обработкѣ хлорной или бромной водой. Свѣточувствительность зависитъ въ большой степени отъ способа осажденія галоидныхъ соединеній серебра.

247. Фотографія основана на свѣточувствительности хлористаго и бромистаго серебра. Въ главныхъ чертахъ фотографія сводится къ слѣдующимъ операціямъ.

Стеклянная пластинка покрывается свѣточувствительнымъ слоемъ, т. е. слоемъ желатинны или коллодія съ хлористымъ или бромистымъ серебромъ. Первоначально пластинки приготовлялись фотографами при помощи раствора коллодія (см. Орг. Хим.), содержавшаго кромѣ того въ растворѣ какой либо галоидный металлъ, напр., іодистый кадмій, CdJ_2 . Послѣ испаренія растворителя на стеклѣ оставался слой коллодія съ солью, и при погруженіи приготовленной такимъ образомъ пластинки въ растворъ азотносеребряной соли, на ней осаждалось, посредствомъ обмѣннаго разложенія, галоидное іодистое серебро. Такія пластинки назывались мокрыми пластинками; въ настоящее время онѣ совершенно вытѣснены такъ называемыми сухими пластинками, приготовляемыми фабричнымъ спосо-

бомъ. Онѣ состоятъ изъ стеклянной пластинки, покрытой слоемъ желатинны (или въ прежнее время коллодія) съ бромистымъ серебромъ.

Свѣточувствительная пластинка помѣщается въ фотографическій аппаратъ, устроенный на принципѣ камеры-обскуры и подвергается дѣйствию лучей (экспонируется) фотографируемаго предмета, разлагающихъ на пластинкѣ галоидное серебро. Весьма вѣроятно, что отъ дѣйствія свѣта образуется полубромистое серебро Ag_2Br ; выдѣляющійся при этомъ бромъ вступаетъ въ реакцію съ желатиной или коллодіемъ и такимъ образомъ теряетъ способность обратно превращать полубромистое серебро Ag_2Br въ бромистое серебро $AgBr$. Полученное такимъ образомъ изображеніе невидимо; оно дѣлается видимымъ только послѣ проявленія. Для этого пластинка опускается въ растворъ различныхъ восстанавливающихъ веществъ. Типичнымъ проявителемъ служитъ растворъ щавелевожелезистой соли съ избыткомъ щавелевокалевой соли; кромѣ того примѣняются различные органическія вещества (амидофенолъ, гидрохинонъ, пирогаллолъ и т. д.). Образовавшееся отъ дѣйствія свѣта полубромистое серебро восстанавливается проявителемъ въ металлическое серебро, выдѣляющееся въ видѣ болѣе или менѣе тонкаго слоя, сообразно съ интенсивностью дѣйствія свѣта на различныхъ части пластинки; на неизмѣненное свѣтомъ бромистое серебро проявители не дѣйствуютъ. Этотъ избытокъ неразложеннаго серебра необходимо удалить съ пластинки, такъ какъ въ противномъ случаѣ, при вынесеніи пластинки на свѣтъ, оно также разложилось бы и испортило полученное изображеніе. Достигается это погруженіемъ пластинки въ растворъ сѣрноватистонатріевой соли (типосульфита), растворяющаго бромистое серебро и не дѣйствующаго на металлическое серебро. Эта операція называется фиксированіемъ изображенія; послѣ него пластинки можно уже выносить на свѣтъ.

Фиксированіе даетъ негативное изображеніе, т. е. такое изображеніе, въ которомъ свѣтлыя части предмета оказываются темными, темныя наоборотъ свѣтлыми. Съ негатива получаютъ позитивное изображеніе, помѣщая негативъ на бумагу, покрытую свѣточувствительнымъ слоемъ и выставляя его на дневной свѣтъ. Части пластинки, на которыхъ произошло выдѣленіе металлическаго серебра, не пропускаютъ свѣта (сообразно съ толщиной слоя серебра), и бумага подъ ними остается свѣтлою; наоборотъ свѣтлыя части негатива пропускаютъ свѣтъ, и на бумагѣ получается такимъ обра-

зомъ позитивное изображение предмета. Въ заключение позитивное изображение на бумагѣ также фиксируется, въ ваннѣ, содержащей растворъ сѣрноватистонатріевой соли съ небольшимъ количествомъ хлорнаго золота, прибавляемого для такъ называемаго виража, т. е. для замѣщенія серебра на бумагѣ золотомъ, вслѣдствіе чего измѣняется оттѣнокъ изображенія.

Химическіе процессы при фотографированіи въ его различныхъ стадіяхъ представляютъ большой теоретическій интересъ; поэтому на нихъ слѣдуетъ остановиться нѣсколько подробнѣе.

1. Приготовление пластинокъ. Смѣшиваютъ растворъ азотносеребряной соли и бромистаго аммонія съ такимъ количествомъ желатинны, чтобы полученный растворъ застывалъ при обыкновенной температурѣ. Характерно, что при этомъ сразу не замѣтно выдѣленіе бромистаго серебра, какъ при непосредственномъ смѣшеніи этихъ солей въ отсутствіи желатинны; бромистое серебро находится въ состояніи такого мелкаго раздробленія, что объ образованіи его можно судить только по появляющейся опалесценціи жидкости. Въ присутствіи бромистаго серебра въ жидкости можно убѣдиться по ея электропроводности. Если бы жидкость содержала не бромистое серебро AgBr , но іоны Ag^+ и Br^- , электропроводность была бы значительно больше той, которая наблюдается на самомъ дѣлѣ и отвѣчаетъ электропроводности азотноамміачной соли (образующейся вмѣстѣ съ бромистымъ серебромъ по уравненію: $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{Br} = \text{AgBr} + \text{NH}_4\text{NO}_3$), въ желатинномъ растворѣ той же концентраціи. Свѣжеприготовленная, содержащая бромистое серебро, желатинная масса, обладаетъ сравнительно малой свѣточувствительностью; для увеличенія свѣточувствительности массы даютъ „вызрѣвать“, нагревая ее въ продолженіе нѣкотораго времени. При этомъ она дѣлается непрозрачной и принимаетъ желтоватобѣлый цвѣтъ. Увеличеніе свѣточувствительности при нагреваніи объясняется тѣмъ, что свѣтъ недостаточно хорошо поглощается прозрачнымъ, не нагрѣтымъ желатиннымъ растворомъ; при нагреваніи же мелкія частицы бромистаго серебра собираются въ болѣе крупныя и плотныя частицы, дѣлающія массу непрозрачной и увеличивающія ея свѣтопоглотительную способность. Вызрѣвшая желатинная масса наносится на стеклянныя пластинки.

2. Скрытое изображение. Отъ дѣйствія свѣта на пластинкахъ образуется полубромистое серебро Ag_2Br , но не металлическое серебро, такъ какъ обработка разбавленной азотной кислотой не

уничтожаетъ скрытаго изображенія. Въмѣстѣ съ полубромистымъ серебромъ образуется свободный бромъ,—если освѣщать пластинку въ герметически закрытой камерѣ и затѣмъ внести ее немедленно въ темное помѣщеніе, то образуется обратно AgBr . Далѣе, свѣтъ разлагаетъ бромистое серебро не нацѣло, но получается равновѣсіе: $2\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Br} + \text{Br}$, причемъ реакція идетъ тѣмъ болѣе слѣва направо, чѣмъ инсенсивнѣе было освѣщеніе. Такимъ образомъ при этой диссоціаціи свѣтъ играетъ ту же роль, какую при другихъ видахъ диссоціаціи играетъ теплота. Скрытое изображеніе на желатинной пластинкѣ можетъ оставаться безъ измѣненія въ теченіе нѣсколькихъ мѣсяцевъ, такъ какъ образовавшійся свободный бромъ связывается желатиной.

3. Проявленіе по мнѣнію нѣкоторыхъ химиковъ основано на томъ, что полубромистое серебро немедленно восстанавливается проявителемъ съ выдѣленіемъ металлическаго серебра, которое однако не выдѣляется изъ бромистаго серебра, хотя послѣднее тоже способно восстанавливаться. Систему $\text{AgBr} +$ проявитель можно сравнить съ пересыщеннымъ растворомъ, который выдѣляетъ твердую соль только послѣ зараженія металлическимъ серебромъ, выдѣляющимся изъ полубромистаго серебра Ag_2Br ; на этомъ металлическомъ серебрѣ осаждаются новыя молекулы серебра, не выдѣляющіяся на тѣхъ мѣстахъ пластинки, на которыхъ не образовалось Ag_2Br , или, другими словами, на которыя не дѣйствоваль свѣтъ. По этой теоріи зараженія процессъ проявленія можно поставить въ параллель со слѣдующимъ опытомъ: на стеклянной пластинкѣ можно написать кусочкомъ квасцовъ нѣсколько буквъ и затѣмъ погрузить ее въ пересыщенный растворъ тѣхъ же квасцовъ; буквы становятся видимыми въ растворѣ, какъ только на нихъ осаждаются кристаллы квасцовъ изъ раствора.

Сѣрносеребряная соль Ag_2SO_4 получается раствореніемъ серебра при нагреваніи въ крѣпкой сѣрной кислотѣ. Трудно растворяется въ холодной водѣ.

Азотосеребряная соль, ляписъ, AgNO_3 , получается раствореніемъ серебра въ азотной кислотѣ; образуетъ красивые ромбическіе кристаллы, изоморфныя съ кристаллами калиевой селитры, легко растворимыя въ водѣ (при обыкновенной температурѣ въ 0.5 частяхъ воды); растворъ имѣетъ нейтральную реакцію. Плавится при 218° ; примѣняется въ медицинѣ главнымъ образомъ для при-

жиганія рапъ; называется также lapis infernalis или адскимъ камнемъ.

Азотистосеребряная соль, AgNO_2 , получается при смѣшеніи водныхъ растворовъ азотистокалиевой и азотносеребряной солей въ видѣ желтоватаго осадка; растворима въ кипящей водѣ и кристаллизуется при охлажденіи въ видѣ красныхъ иголь.

З о л о т о.

248. Золото встрѣчается почти исключительно въ самородномъ состояніи, преимущественно въ кварцевыхъ и аллювіальныхъ горныхъ породахъ, образовавшихся вывѣтриваніемъ кварцевыхъ породъ. Мѣсторожденія золота встрѣчаются въ Венгріи, Трансильваніи, на Уралѣ, въ Сибири, въ Калифорніи, Австраліи и Трансваалѣ. Въ послѣднее время золото найдено въ Аляскѣ (въ Клондайкѣ). Въ Колорадо золото добывается изъ теллуристыхъ рудъ. Слѣды золота открыты въ морской водѣ.

Добыча золота въ послѣдніе десять лѣтъ сильно увеличилась, отчасти вѣдѣствие усовершенствованія методовъ разработки, отчасти вѣдѣствие открытій новыхъ мѣсторожденій.

Въ 1900 г. всего добыто золота 387.000 килогр., всего на сумму около 540 милліоновъ рублей, въ томъ числѣ:

въ Соединенныхъ Штатахъ	117.000	вгр.
» Россіи	34.000	»
» Австраліи	110.600	»

Въ Трансваалѣ добываютъ 80.000—90.000 вгр. золота. Въ 1899 году въ Трансваалѣ добыто золота на 250 милліоновъ рублей.

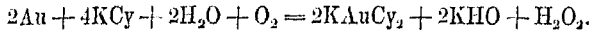
Выдѣленіе золота изъ рудъ производится механическими или химическими способами. Механическое выдѣленіе, посредствомъ промывки, примѣнимо при самородномъ золотѣ и при сравнительно значительномъ содержаніи его въ горной породѣ. Химическіе способы сводятся къ растворенію золота въ растворѣ цианистаго калия или къ извлеченію его въ видѣ хлорнаго золота (хлоринаціа).

Въ Трансваалѣ золото встрѣчается въ видѣ такъ называемыхъ «рифовъ», т. е. вертикальныхъ жилъ, залегающихъ въ кварцевой породѣ. Эти рифы взрываютъ динамитомъ, и измельчаютъ въ толченяхъ въ струѣ воды, которая уноситъ съ собой мелкій илъ, содержащій золото. Этотъ илъ или шламъ пропускаютъ по наклоннымъ амальгамированнымъ мѣднымъ листамъ, причемъ ртуть удерживаетъ частицы золота, образовавшуюся амальгаму снимаютъ съ листовъ, отгоняютъ ртуть и въ остаткѣ получаютъ золото.

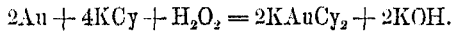
Этимъ способомъ можно въ лучшемъ случаѣ выдѣлать до 75% содержащагося въ породѣ золота; поэтому стекающій съ листовъ илъ (шламъ) под-

вергается вторичной обработкѣ по цианистому способу *Макъ Артура* или же посредствомъ «хлоринаціи».

Въ первомъ случаѣ шламъ обрабатываютъ въ продолженіе отъ сутокъ до трехъ недѣль 0.1, 0.01%-нымъ растворомъ цианистаго калия. При содѣйствіи кислорода воздуха золото переходитъ въ растворъ съ образованіемъ двойной соли съ цианистымъ калиемъ KAuCy_2 :



Образующаяся при этомъ перекись водорода переводитъ въ растворъ новыя количества золота:



Изъ этого раствора золото выдѣляютъ посредствомъ электролиза при стальномъ анодѣ и свинцовомъ катодѣ. На анодѣ образуется берлинская лазурь, которая снова перерабатывается на цианистый калий, на катодѣ осаждается золото (247), отдѣляемое затѣмъ отъ свинца капеллированіемъ.

Хлорированіе или хлоринаціи заключается въ обработкѣ содержащей золото руды хлорною водою. Руда должна быть подготовлена такимъ образомъ, чтобы хлоръ не дѣйствовалъ на ея остальные составныя части,—вольфрамовыя руды должны быть тщательно обожжены и т. д. Изъ образующагося раствора хлорнаго золота легко получить металлическое золото при помощи восстанавливающихъ веществъ (железнаго купороса и др.).

249. Физическія свойства. Въ чистомъ видѣ золото желтовато-краснаго цвѣта, очень мягко и въ высшей степени тягуче и ковко. Очень тонкіе листы въ проходящемъ свѣтѣ имѣютъ синій или зеленый цвѣтъ. Уд. вѣсъ 19.265 при 13°. Отлично проводитъ тепло и электричество. При 1064° плавится съ образованіемъ зеленоватой жидкости.

Химическія свойства. Золото—типичный представитель благородныхъ металловъ; кислоты на него не дѣйствуютъ; растворяется только въ хлорной водѣ, царской водкѣ и растворѣ цианистаго калия. Всѣ его соединенія очень непрочно и при нагреваніи разлагаются съ выдѣленіемъ металлическаго золота.

Примѣненіе. Около половины мірового производства золота находятъ примѣненіе въ видѣ различныхъ издѣлій; чистое золото оказывается слишкомъ мягкимъ; поэтому оно примѣняется въ видѣ сплавовъ съ мѣдью или серебромъ. За границей содержаніе золота выражаютъ обыкновенно въ каратахъ; 24-каратное золото представляетъ собою чистое золото; издѣлія состоятъ обыкновенно изъ 14-каратнаго или 18-каратнаго золота, т. е. содержатъ въ 24 вѣс. частяхъ сплава 14 или 18 вѣс. частей золота. Золотая монета русская, германская и государствъ монетнаго союза содержитъ на

900 ч. золота 100 ч. мѣди. Лигатурный вѣсъ пятирублевой золотой монеты 1 золотникъ и $\frac{8}{10}$ доли, чистаго золота она содержитъ $87\frac{12}{100}$ доли.

Золоченіе производится гальванически, тѣми же способами, какъ и серебреніе.

Проба серебра и золота.

Самый древній пробирный методъ—при помощи пробирнаго или лидійскаго камня, представляющаго собою особый видъ чернаго базальта. Онъ долженъ быть матоваго чернаго цвѣта и слегка шероховатымъ. Царская водка на него не должна дѣйствовать. Изслѣдуемымъ предметомъ проводятъ на этомъ камнѣ черту и сравниваютъ ее съ чертою отъ пробирныхъ иглъ съ определеннымъ содержаніемъ золота или серебра.

При серебряныхъ издѣліяхъ можно ограничиться сравненіемъ цвѣта черты. Опытный пробирникъ можетъ такимъ образомъ опредѣлять содержаніе серебра съ точностью до 1.5—2%.

При золотыхъ издѣліяхъ необходимо знать, содержатъ ли лигатурный металлъ мѣдь, серебро или одновременно оба металла. Черту въ такомъ случаѣ сравниваютъ съ чертой пробирной иглы изъ сплава золота съ тѣмъ же металломъ. Послѣ этого черту смачиваютъ растворомъ 1 ч. соляной и 80 ч. азотной кислоты въ 100 ч. воды, не дѣйствующимъ при обыкновенной температурѣ на сплавы съ 75% ами и болѣе золота. При меньшемъ содержаніи золота можно опредѣлять разности въ 1%. Этотъ способъ довольно грубый, и примѣняется обыкновенно для контроля содержанія золота. При большомъ содержаніи золота онъ не точенъ, но для обыкновеннаго дѣльнаго золота (56-й пробы) вполне пригоденъ.

Точное опредѣленіе содержанія золота производится посредствомъ капеллированія. Для этого наѣска изслѣдуемаго издѣлія сплавляется со свинцомъ въ небольшой муфельной печи въ пористомъ толстостѣнномъ тиглѣ изъ костяного угля (капели или кунели). При высокой температурѣ муфели свинецъ и мѣдь окисляются, плавятся, и впитываются пористыми стѣнками тигля. Оставшаяся капля металла (корольекъ) состоитъ изъ золота и серебра. Последнее выдѣляютъ изъ королька при помощи кипящей азотной кислоты.

Содержаніе серебра въ серебряныхъ издѣліяхъ въ настоящее время опредѣляется исключительно мокрымъ путемъ, посредствомъ титрованія.

250. Золото образуетъ 2 ряда соединеній, закиси золота Au_2O и окиси золота Au_2O_3 .

Закисныя соединенія золота.

Закись золота Au_2O получается при дѣйствіи на хлористое золото разбавленнаго раствора ѣдкаго кали; представляетъ собою темнофіолетовый порошокъ и разлагается при 250° нацѣло на составныя части.

Хлористое золото $AuCl$ образуется при нагреваніи хлорнаго золота до 185° ; оно бѣлаго цвѣта, нерастворимо въ водѣ; при прокаливаніи разлагается на элементы; при нагреваніи съ водою образуетъ $2Au$ и $AuCl_3$.—Иодистое золото AuI образуется (аналогично іодистой мѣди) при дѣйствіи на растворъ хлорнаго золота іодистымъ калиемъ. — Двойная соль ціанистаго золота и ціанистаго калия $KCy.AuCy$ получается раствореніемъ закиси золота въ ціанистомъ калии; применяется при гальваническомъ золоченіи.

Изъ кислородныхъ солей закиси золота извѣстны только нѣкоторыя двойныя соли.

Окисныя соединенія золота.

Хлорное золото $AuCl_3$ получается при раствореніи золота въ царской водкѣ или же при дѣйствіи хлора на металлическое золото, и представляетъ собою красновато-коричневую кристаллическую массу, быстро расплывающуюся на воздухѣ. Уже при испареніи воднаго раствора отчасти разлагается на хлоръ и хлористое золото. При выпариваніи съ соляной кислотой получаются длинныя желтыя иглы, состава $AuCl_3.HCl$; это соединеніе можно разсматривать какъ золотохлористоводородную кислоту; извѣстенъ цѣлый рядъ ея солей, напр., $KCl.AuCl_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$, $NH_4ClAuCl_3 + H_2O$, и многочисленныя соли съ органическими основаніями. Такъ какъ эти двойныя соли даютъ обыкновенныя реакціи на золото, то золотохлористоводородная кислота не образуетъ комплексныхъ іоновъ $AuCl_4'$, или же они очень непрочно. Хлорное золото растворимо въ спиртѣ и эфирѣ.

Окись золота Au_2O_3 можетъ быть получена осажденіемъ раствора хлорнаго золота окисью магнія; изъ образующагося осадка окись магнія можетъ быть удалена концентрированной азотной кислотой, причемъ окись золота остается въ видѣ коричневаго порошка, разлагающагося при 250° на элементы.

Если же осадокъ, полученный при дѣйствіи окиси магнія, обработать разбавленной азотной кислотой, получается желтовато-красный порошокъ состава AuO_3H_3 , обладающій не основными, но кислотными свойствами, такъ какъ онъ растворяется въ щелочахъ и не растворимъ въ кислотахъ. Извѣстны соли этой золотой кислоты, отвѣчающія формулѣ $Au(OH)_3 - H_2O = AuO.OH$. Калиевая соль золотой кислоты имѣетъ составъ $KAuO_2 + 3H_2O$ и кристаллизуется въ видѣ желтыхъ иглъ. Извѣстны многочисленныя соли

этой кислоты; осадокъ, образующійся отъ дѣйствія окиси магнія на хлорное золото, представляетъ собою магниевую соль состава $Mg(AuO_2)_2$.

Сѣрнистое золото Au_2S_3 осаждается сѣрводородомъ изъ растворовъ солей золота, чернубураго цвѣта, растворимо въ сѣрнистомъ аммоніи.

Золото изъ растворовъ его солей осаждается различными восстановителями въ металлическомъ состояніи, напр., сѣрножелѣзистой солью (желѣзнымъ купоросомъ), шавелевой кислотой и др. Переносъ водорода въ щелочномъ растворѣ также осаждаетъ золото. Водный растворъ металлическаго золота можно получить по *Бредону* распыленіемъ золотой проволоки подъ водою дѣйствіемъ вольтовой дуги; получается растворъ синевато-краснаго цвѣта. Коллоидные растворы и цѣлый рядъ переходовъ отъ такихъ „псевдо-растворовъ“ (которые даже при сильномъ увеличеніи не позволяютъ отличить отдѣльныхъ частицъ) къ суспензировавшимся въ жидкостяхъ частицамъ, получены и для другихъ металловъ, главнымъ образомъ для серебра, ртути и платины, какъ при помощи восстановителей, такъ и посредствомъ распыленія. Въ зависимости отъ способа полученія они имѣютъ различную окраску.

При дѣйствіи хлористаго олова на растворъ соли золота при извѣстныхъ условіяхъ образуется пурпуровый осадокъ, извѣстный подъ названіемъ Кассіева пурпура, и состоящій, по всеѣ вѣроятности, изъ смѣси мелко раздробленнаго золота съ гидрокселемъ оловянной кислоты.

251. Въ теченіе многихъ вѣковъ алхимики искали способовъ полученія золота изъ благородныхъ металловъ, и, конечно, безуспѣшно. Возможность такого превращенія съ современной точки зрѣнія крайне мало вѣроятна, такъ какъ золото представляетъ собою элементъ; съ другой стороны, наше опредѣленіе понятія объ элементахъ относительно (8), т. е. зависитъ отъ нашего господства надъ силами природы, — и поэтому невозможность разложенія золота или синтеза его изъ другихъ элементовъ не можетъ считаться достоверно и безусловно доказанной.

Въ настоящее время каждому элементу приписываются постоянныя, неизмѣнныя свойства; алхимики, при меньшемъ запасѣ знаній, считали возможнымъ по желанію измѣнять свойства металловъ. Металлы за исключеніемъ золота (и мѣди) въ природѣ въ самородномъ состояніи не встрѣчаются, но получаютъ изъ кислородныхъ и сѣрнстыхъ рудъ, содержащихъ нерѣдко различныя примѣси. Полученные изъ рудъ нечистые металлы не имѣютъ строго опредѣленныхъ свойствъ, поэтому алхимики допускали возможность существованія различныхъ видовъ свинца, мѣди и т. д., тѣмъ болѣе, что

первые опытные данные, полученные ими, доказывали изменимость металловъ; и, действительно, сплавление, напр., какого либо металла съ небольшими количествами различныхъ веществъ пзмѣняло его свойства (цвѣтъ и т. п.). Кроме того понятие объ элементахъ въ то время еще не было установлено; оно было введено въ науку только Бойлемъ (1627—1691), до него же господствовала теорія Аристотеля, по которой все вещества состоятъ изъ воздуха, огня, земли и воды. Для получения золота, согласно этимъ воззрѣнiямъ, необходимо было освободить неблагородные металлы отъ нѣкоторыхъ свойствъ и сообщить имъ взаимнѣ того другія свойства. Что касается спеціально металловъ, то, по мнѣнiю алхимиковъ, первичной составной частью ихъ была ртуть, измѣненная различнымъ образомъ въ различныхъ металлахъ. Для приготвления изъ нея золота нужно было сдѣлать ее огнеупорной и сообщить желтый цвѣтъ. Впрочемъ, многіе держались того мнѣнiя, что для успѣха этого великаго дѣла необходимо участіе высшихъ силъ.

Обзоръ металловъ группы мѣди.

252. Металлы мѣди, серебро и золото составляютъ переходъ отъ трудноплавкихъ металловъ Ni, Pd, Pt (VIII группа) къ легкоплавкимъ металламъ Zn, Cd, Hg (II группа); температуры плавленiя ихъ занимаютъ среднее мѣсто между температурами плавленiя этихъ элементовъ. Въ приводимой ниже таблицѣ данъ обзоръ физическихъ постоянныхъ мѣди, серебра и золота въ связи съ принадлежащими къ нимъ металлами литіемъ и натріемъ.

	Li	Na	Cu	Ag	Au
Атомный вѣсъ	7.08	23.05	63.6	107.93	197.2
Удѣльный вѣсъ	0.59	0.97	8.94	10.5	19.33
Темп. плавленiя	180°	97.6°	1050°	954°	1200°
Цвѣтъ	бѣлый	бѣлый	красный	бѣлый	красный

Аналогія въ химическихъ свойствахъ проявляется главнымъ образомъ въ закисныхъ соединенiяхъ, отвѣчающихъ типу R_2O для кислородныхъ соединенiй, RX для галоидныхъ соединенiй; закисныя галоидныя соединенiя Cu, Ag и Au все бѣлаго цвѣта, нерастворимы въ водѣ и изоморфны съ хлористымъ натріемъ.

Далѣе наблюдается нѣкоторая аналогія въ растворимости; углелитіевая соль и гидратъ окиси литiя менѣе растворимы, чѣмъ тѣ же соединенiя натрiя; углемѣдная соль и гидратъ окиси мѣди нерастворимы; тѣ же соединенiя серебра нѣсколько растворимы въ водѣ. Сѣрнонатрiевая соль кристаллизуется съ 10 молекулами

воды, сѣрномѣдная соль съ $5\text{H}_2\text{O}$, сѣрносеребряная соль безъ кристаллизационной воды.

Для кислородныхъ соединеній наблюдается правильное уменьшеніе ихъ прочности: Li_2O и Na_2O при прокаливаніи не измѣняются, CuO переходитъ въ Cu_2O , Ag_2O распадается на элементы при сравнительно низкой температурѣ.

Необходимо, однако, замѣтить, что аналогія между этими элементами не такъ велика, какъ въ другихъ группахъ. Прежде всего бросается въ глаза ихъ различная атомность и въ связи съ этимъ меньшая аналогія въ свойствахъ высшихъ степеней окисленія ¹⁾:

Бериллій.

258. Бериллій (глицій) принадлежитъ къ числу болѣе рѣдкихъ элементовъ; онъ встрѣчается въ минералѣ бериллѣ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 + 3(\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2)$, видоизмѣненіемъ котораго является драгоценный камень изумрудъ, окрашенный слѣдами соединеній хрома въ зеленый цвѣтъ. Хризобериллъ имѣетъ составъ $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Исходнымъ матеріаломъ для полученія соединеній бериллія служатъ большей частью бериллы; его сплавляютъ съ углекалиевой солью, сплавъ по охлажденіи обрабатываютъ сѣрной кислотой, для отдѣленія кремневой кислоты, и выдѣляютъ большую часть алюминія кристаллизацией въ видѣ калиевыхъ квасцовъ, трудно растворимыхъ въ холодной водѣ. Въ маточномъ растврѣ остается сѣрноберилліевая соль; растворъ этотъ смѣшиваютъ съ горячимъ растворомъ углекислой соли для осажденія алюминія и жельза, затѣмъ подкисляютъ соляной кислотой и осаждаютъ амміакомъ бериллій въ видѣ гидрата окиси бериллія.

Металлическій бериллій получается нагреваніемъ соединенія $\text{BeF}_2 \cdot 2\text{KF}$ съ металлическимъ натріемъ. Металлическій бериллій твердъ и ковкъ; уд. вѣсъ его 1.64; онъ не разлагаетъ воды даже при 100° ; при обыкновенной температурѣ не окисляется на воздухѣ. Соляная и сѣрная кислоты легко растворяютъ его съ выдѣленіемъ водорода, разбавленная азотная кислота на него не дѣйствуетъ. Легко растворяется въ растворѣ ѣдкаго кали и ѣдкаго натра съ выдѣленіемъ водорода, и образованіемъ соединенія состава $\text{Be}(\text{ONa})_2$, т. е. къ сильнымъ основаніямъ гидратъ окиси бериллія относится какъ слабая кислота. Эти свойства отвѣчаютъ свойствамъ алюминія; въ 216 указывалось уже на аналогію между обоими этими элементами. Аналогія проявляется и въ соединеніяхъ бериллія; напр., карбидъ бериллія при дѣйствіи воды образуетъ металлъ, какъ и карбидъ алюминія (178).

¹⁾ Свойства солей сѣрной и угольной кислотъ въ данномъ случаѣ не сравнимы между собою, такъ какъ онѣ отвѣчаютъ различнымъ типамъ соединеній; согласно съ періодической системой элементовъ сравнивать можно только свойства соединеній одного и того же типа.

Извѣстно только одно кислородное соединеніе бериллія, окись бериллія BeO (216), бѣлый порошокъ, послѣ прокалыванія трудно растворимый въ кислотахъ (даже и окись алюминія); получается нагреваніемъ гидрата окиси бериллія Be(OH)_2 , выделяющагося изъ растворовъ солей бериллія въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка. Подобно гидрату окиси алюминія, онъ легко растворяется въ щелочахъ (см. выше). Отъ гидрата окиси алюминія отличается тѣмъ, что растворяется въ углесамоніевой соли (см. выше) и осаждается изъ раствора въ ѣдкомъ кали или ѣдкомъ натрѣ при продолжительномъ кипяченіи (ср. алюминій).

Сѣрноберилліевая соль BeSO_4 кристаллизуется съ 4 или 7 молекулами воды; въ послѣднемъ случаѣ она изоморфна съ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Двойная соль $\text{BeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (подобно квасцамъ) мало растворима въ холодной водѣ. Хлористый бериллій BeCl_2 получается прокалываніемъ окиси бериллія съ углемъ въ струѣ хлора; кристаллизуется съ 4 молекулами воды. Углеристый бериллій Be_2C растворимъ въ водѣ; легко выделяетъ углекислоту. Соли бериллія имѣютъ сладковатый вкусъ, поэтому бериллій называется также глиціемъ, особенно во Франціи и Америкѣ.

Магній.

254. Магній встрѣчается въ значительныхъ количествахъ въ видѣ углесамоніевой соли, силикатовъ магнія и хлористаго магнія. Составъ магнезита MgCO_3 ; доломита $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$. Важнѣйшіе силикаты магнія: талькъ $\text{H}_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$, серпентинъ (азбестъ) $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$, морская пѣнка $\text{H}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$. Кромѣ того магній встрѣчается вмѣстѣ съ другими основаніями во многихъ другихъ силикатахъ (роговая обманка, авгитъ, турмалинъ). Изъ природныхъ солей магнія можно назвать карналлитъ $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кизеритъ $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и каинитъ $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При выѣтриваніи силикатовъ магній переходитъ въ почву, и затѣмъ въ растенія (магній необходимъ для питанія растеній); изъ кормовыхъ растеній онъ поступаетъ въ животные организмы.

Металлическій магній готовится въ большихъ количествахъ; онъ горитъ съ интенсивнымъ бѣлымъ свѣтомъ, и примѣняется для освѣщенія въ фотографіи, для фейерверковъ и т. д. Въ настоящее время получается большей частью электролизомъ сплавленнаго хлористаго магнія или карналлита въ тигляхъ изъ литой стали, служащихъ катодомъ; въ качествѣ анода примѣняется газовый уголь. Получается также нагреваніемъ двойной соли $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ съ металлическимъ натріемъ. Магній серебристо-бѣлаго цвѣта, уд. вѣсъ его 1.75; обладаетъ ковкостью и тягучестью, въ продажу поступаетъ въ видѣ опилокъ, проволоки или

ленты; въ послѣднемъ случаѣ содержитъ часто цинкъ. Плавится при 800° и перегоняется при краснокальномъ жарѣ. На воздухѣ мало измѣняется, такъ какъ быстро покрывается тонкимъ слоемъ окиси; при нагрѣваніи сгораетъ съ образованіемъ окиси магнія MgO . При прокаливаніи въ ограниченномъ объемѣ воздуха образуетъ, кромѣ окиси магнія, азотистый магній состава Mg_3N_2 , желтоватозеленаго цвѣта. Кипящую воду магній медленно разлагаетъ съ выдѣленіемъ водорода, магній легко растворяется въ кислотахъ; щелочи на него не дѣйствуютъ. Магній — энергичный восстановитель, восстанавливаетъ, напр., кремнеземъ (190); зажженный магній продолжаетъ горѣть въ паряхъ воды.

Извѣстно только одно кислородное соединеніе магнія, окись магнія или магnezин MgO . Она образуется при горѣніи магнія, или при прокаливаніи гидрата окиси магнія и углекислѣвой соли. Бѣлый, очень легкій, рыхлый порошокъ, примѣняемый въ медицинѣ подъ названіемъ жженой магnezин (*magnesia usta*). Съ водою образуетъ гидратъ окиси магнія.

Гидратъ окиси магнія $Mg(OH)_2$ осаждается ѣдкими щелочами изъ растворовъ солей магнія. Въ водѣ очень мало растворимъ, но окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ; отъ прибавленія избытка ѣдкой щелочи ионизація почти совершенно уничтожается. Гидратъ окиси магнія—слабое основаніе, но все же поглощаетъ углекислоту изъ воздуха; легко растворимъ въ водныхъ растворахъ солей аммонія. По *Оствальду* это объясняется тѣмъ, что растворы солей аммонія содержатъ большое количество іоновъ NH_4^+ ; если въ таюю растворъ ввести вещества, выдѣляющія іонъ OH^- , напр., гидратъ окиси магнія, то эти іоны OH^- соединяются съ іонами NH_4^+ съ образованіемъ NH_4OH или $NH_3 + H_2O$, т. е. содержаніе въ растворѣ іоновъ OH^- уменьшается. Для восстановленія равновѣсія между растворомъ и нерастворившимся гидратомъ окиси магнія въ растворъ переходитъ новое количество гидрата окиси магнія; вновь образовавшіеся такимъ образомъ іоны OH^- опять нейтрализуются іонами NH_4^+ . При достаточномъ содержаніи въ растворѣ іоновъ NH_4^+ или, иначе говоря, солей аммонія, процессъ будетъ продолжаться до полного растворенія гидрата окиси магнія. Отсюда понятно также, почему въ присутствіи достаточнаго количества амміачныхъ солей растворы солей магнія не осаждаются амміакомъ.

Соли магнія.

255. Хлористый магній $MgCl_2$ кристаллизуется съ 6 молекулами кристаллизационной воды и крайне гигроскопиченъ; отъ содержанія примѣси хлористаго магнія обыкновенная поваренная соль на воздухъ сырѣетъ. При выпариваніи воднаго раствора хлористаго магнія образуется основная соль $Mg \begin{matrix} < \text{OH} \\ < \text{Cl} \end{matrix}$ и хлористый водородъ. Морская вода, всегда содержащая соли магнія, не примѣнима для питанія паровыхъ котловъ, такъ какъ выдѣляющаяся соляная кислота разѣдаетъ котельное желѣзо. Хлористый магній легко образуетъ двойныя соли.

Безводный хлористый магній получается пагрѣваніемъ его двойной соли съ хлористымъ аммоніемъ $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ и представляетъ собою листовато кристаллическую массу, плавающуюся при 708° и перегоняющуюся безъ разложенія при сильномъ краснокалильномъ жарѣ.

Сѣрномагніевая соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, горькая соль, примѣняется въ медицинѣ; очень легко растворима въ водѣ; при 150° теряетъ 6 молекулъ воды, 7-ую только около 200° , подобно нѣкоторымъ другимъ солямъ сѣрной кислоты съ 7 молекулами воды, напр., $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, и изоморфными съ ними солями никкеля и кобальта. Дальнѣйшая аналогія этихъ солей сѣрной кислоты двуатомныхъ металловъ заключается въ томъ, что съ калиевой и аммоніевой солями сѣрной кислоты онѣ образуютъ двойныя соли типа $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, также между собою изоморфныя.

Фосфорноаммонійномагніевая соль $Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 \cdot 6H_2O$. Ею пользуются для выдѣленія какъ магнія, такъ и фосфорной кислоты изъ растворовъ. Въ водѣ она не вполне нерастворима, но нерастворима въ амміакѣ, вслѣдствіе уменьшенія въ амміачномъ растворѣ ея ионизаціи. Аналогичный составъ и свойства имѣетъ мышьяковоаммонійномагніевая соль $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$.

Углемагніевая соль. Изъ растворовъ солей магнія углекислотная соль осаждаетъ основную углемагніевую соль состава $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 + 4H_2O$; образуемая при этомъ углекислота удерживаетъ часть магнія въ растворѣ въ видѣ кислой углемагніевой соли. Получаемый осадокъ называется бѣлой магнезіей (*magnesia alba*). Средняя углемагніевая соль можетъ быть получена пропусканіемъ углекислоты въ смѣсь бѣлой магнезіи съ водою; изъ слитаго съ осадка прозрачнаго раствора кристаллизуется

средняя соль состава $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, водою однако легко гидролитически разлагаемая съ обратнымъ образованіемъ основной соли.

Кальцій, стронцій и барій.

256. Кальцій принадлежитъ къ элементамъ, изъ которыхъ главнымъ образомъ состоитъ земная кора (8). Въ большихъ количествахъ кальцій встрѣчается въ видѣ углекальціевой соли, образующей минералы: известнякъ, известковый шпатель, арагонитъ, мраморъ и мѣль; почва, содержащая углекальціевую соль съ глиною, называется мергелемъ. Силикаты кальція, преимущественно двойные, образуютъ главную массу кремнеземистыхъ горныхъ породъ. Кромѣ того встрѣчаются значительныя залежи фосфорнокальціевой соли, фосфорита, апатита и пр. въ Германіи, Испаніи, средней Россіи и т. д. Сѣрнокальціевая соль встрѣчается въ видѣ гипса и алебастра. Въ большихъ количествахъ кальцій находится въ животныхъ организмахъ; скелеть позвоночныхъ животныхъ состоитъ главнымъ образомъ изъ фосфорнокальціевой и углекальціевой солей; раковины моллюсковъ состоятъ изъ углекальціевой соли, точно также и яичная скорлупа. Въ растеніяхъ известъ является одной изъ необходимыхъ минеральныхъ составныхъ частей.

Кальцій получается электролизомъ сплавленнаго безводнаго іодистаго кальція или разложеніемъ этой соли натріемъ при краснокальильномъ жарѣ. При избыткѣ натрія (тройное количество) кальцій растворяется въ расплавленномъ натріи и кристаллизуется изъ него при охлажденіи. Натрій можетъ быть удаленъ изъ смѣси при помощи абсолютнаго спирта, мало дѣйствующаго при обыкновенной температурѣ на металлическій кальцій.

Кальцій серебристобѣлаго цвѣта, плавится при 760° , кристаллическъ въ изломѣ; уд. вѣсъ его 1.78 — 1.87. Кислородъ, хлоръ, бромъ и іодъ дѣйствуютъ на кальцій только при высокой температурѣ. При нагреваніи въ струѣ воздуха кальцій соединяется одновременно какъ съ кислородомъ, такъ и съ азотомъ (110).

Оксиды и гидратъ окиси кальція.

257. Окись кальція CaO , жженая известъ, негашеная известъ, получается въ техникѣ обжиганіемъ известняковъ. Известнякъ смѣшивается съ углемъ; отъ теплоты горѣнія угля угле-

кальцієвая соль разлагається (диссоціація) на окисъ кальція CaO и углекислоту. Печи по большей части устраиваются такимъ образомъ, что смѣсь топлива и известняка непрерывно поступаетъ въ нихъ сверху, известь по мѣрѣ образованія извлекается изъ нижнихъ частей печи.

Кромѣ такихъ печей съ непрерывнымъ производствомъ нерѣдко еще пользуются, особенно при дешевизнѣ топлива, печами съ періодическимъ производствомъ, въ которыхъ печь нагружаютъ сразу известнякомъ, и затѣмъ обжигаютъ его при помощи топки, расположенной въ нижней части печи.

Окисъ кальція получается при обжиганіи известняковъ въ большихъ кускахъ; полученная прокаливаніемъ водной окиси кальція, она представляетъ собой бѣлый аморфный порошокъ, плавящійся при температурѣ электрической печи (176). Въ пламени гремучаго газа она даетъ ослѣпительно бѣлый свѣтъ (13). Изъ воздуха поглощаетъ углекислоту и воду, причѣмъ куски извести, получаемые при обжиганіи, рассыпаются въ мелкій порошокъ.

Гидратъ окиси кальція $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гашеная известь, образуется при „гашеніи“ извести водою, съ обильнымъ выдѣленіемъ тепла. Въ водѣ онъ мало растворимъ (известковая вода), въ холодной водѣ болѣе, чѣмъ въ горячей; растворимость все же настолько велика, что воднымъ растворомъ амміака гидратъ окиси кальція не осаждается, такъ какъ концентрація іоновъ OH' въ амміакѣ недостаточна для превышенія произведенія растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ съ имѣющимися въ растворѣ іонами Ca^{++} . При краснокальномъ жарѣ выдѣляетъ воду и превращается въ окисъ кальція.

Смѣсь гидрата окиси кальція съ пескомъ и водой составляетъ воздушный цементъ или воздушный строительный растворъ, служащій для связыванія кирпичей при постройкахъ; черезъ нѣкоторое время эта смѣсь на воздухѣ затвердѣваетъ вслѣдствіе превращенія гидрата окиси кальція въ углекальцієвую соль отъ дѣйствія углекислоты воздуха. Прибавленіе песка дѣлаетъ массу пористой, такъ что процессъ затвердѣванія можетъ происходить не только съ поверхности. Затвердѣваніе происходитъ довольно медленно; чѣмъ старѣе постройка, тѣмъ цементъ дѣлается тверже; образованіе кремнекальціевой соли имѣетъ, повидимому, второстепенное значеніе.

Известь съ примѣсью магнезії гасится хуже, менѣе пригодна для построекъ и называется тощей известью въ отличіе отъ чи-

стой, хорошо гасящейся, жирной извести. Гидравлическій или портландскій цементъ состоитъ изъ извести (60—65%), кремнезема (около 24%) и глинозема (около 8%). Получается обжиганіемъ смѣси известняка, глины и пѣска при бѣлокальильномъ жарѣ. Въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ, напр., въ Новороссійскѣ, такая мергельная смѣсь встрѣчается въ природномъ состояніи. Отъ дѣйствія воды цементъ затвердѣваетъ (отсюда названіе гидравлическаго цемента), по всей вѣроятности, вслѣдствіе того, что вода сначала растворяетъ алюминатъ кальція, затѣмъ изъ раствора выдѣляется мало растворимый гидратъ алюмината, обуславливающий связующее дѣйствіе цемента. Вместе съ тѣмъ при дѣйствіи воды образуются нерастворимые силикаты кальція и алюминія.

Перекись кальція $\text{CaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ осаждается при дѣйствіи раствора перекиси водорода на известковую воду; при нагреваніи выдѣляетъ кислородъ.

Соли кальція.

258. Хлористый кальцій CaCl_2 получается раствореніемъ гидрата окиси кальція или углекальціевой соли въ соляной кислотѣ. Кристаллизуется съ различнымъ числомъ молекулъ кристаллизаціонной воды. Гидратъ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуетъ крупныя кристаллы. Хлористый кальцій очень гигроскопиченъ и поэтому примѣняется для сушенія газовъ и для поглощенія воды изъ различныхъ органическихъ жидкостей (эфира, сѣроуглерода и др.). Безводный хлористый кальцій плавится при 719° . Съ амміакомъ образуетъ соединеніе состава $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, поэтому не примѣнимъ для сушенія амміака.

При смѣшеніи кристаллическаго хлористаго кальція со льдомъ происходитъ значительное пониженіе температуры, доходщее до -43.5° . Такія смѣси называются охладительными смѣсями и примѣняются для полученія низкихъ температуръ.

Изъ другихъ охладительныхъ смѣсей чаще всего примѣняется смѣсь поваренной соли и льда, дающая температуру -21° . Ледъ не всегда входитъ въ составъ охладительныхъ смѣсей: можно, напр., получить температуру -15.5° смѣшеніемъ равныхъ количествъ азотноамміачной соли и воды.

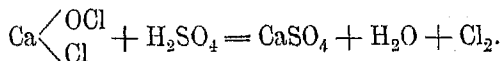
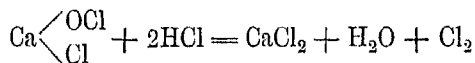
Для выясненія причины пониженія температуры въ охладительныхъ смѣсяхъ разсмотримъ систему, состоящую изъ льда, насыщеннаго раствора соли и избытка твердой соли при 0° (ср. 237). Система растворъ + ледъ при 0° не находится въ равновѣсїи, такъ какъ температура замерзанія раствора соли гораздо ниже 0° ; она не можетъ оставаться въ этомъ состояніи, температура должна понизиться для установленія равновѣсїи со льдомъ въ видѣ

твердой фазы, а это возможно только при плавлении льда, сопровождаемом поглощением тепла. При достаточном избытке льда, система, вследствие плавления его может, путем потери тепла, охладиться до эвтектической точки, в которой лед и соль только и могут существовать совместно продолжительное время. Таким образом эвтектическая точка представляет собою самую низкую температуру, которая может получиться в данной смеси.

Согласно 237 между обоими компонентами раствора не имеется существенной разницы, что подтверждается также охлаждательными смесями, не содержащими льда. Напр., для смеси азотноаммиачной соли и воды, температура замерзания гораздо ниже 0° , причем поглощение тепла вследствие растворения соли обуславливает падение температуры до восстановления равновесия. Для значительного понижения температуры соль, очевидно, должна быть легко растворима. И в этом случае эвтектическая точка является той нижней температурой, которую может дать смесь.

Хлорная (блѣпильная) известь получается насыщением гашеной извести при обыкновенной температурѣ газообразным хлоромъ. Какое при этомъ образуется соединеніе, до сихъ поръ съ точностью не установлено. Многое говоритъ въ пользу формулы $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$, несмотря на многочисленныя изслѣдованія, по которымъ блѣпильная известь представляетъ собою смѣшанную соль хлористоводородной и хлорноватистой кислотъ,—такъ какъ почти весь хлоръ блѣпильной извести вытѣсняется струею угольной кислоты.

Хлорная известь примѣняется въ большихъ количествахъ для бѣленія и дезинфекціи, и представляетъ собою легкій бѣлый порошокъ, съ запахомъ хлора,—вслѣдствіе разложенія ея углекислотой воздуха. При дѣйствіи кислотъ блѣпильная известь выдѣляетъ хлоръ:



При нагреваніи раствора хлорной извести съ солями кобальта выдѣляется кислородъ, повидному вслѣдствіе первичнаго окисленія блѣпильной известью закиси кобальта CoO въ окись кобальта Co_2O_3 , которая съ избыткомъ блѣпильной извести выдѣляетъ кислородъ съ обратнымъ образованіемъ закиси кобальта CoO , которая такимъ образомъ является катализаторомъ.

Фтористый кальцій CaF_2 встрѣчается въ природѣ въ видѣ кубическихъ кристалловъ плавленого шпата, нерѣдко обладающихъ красивою флуоресценціей. Въ водѣ нерастворимъ. Плавится при

краснокапильномъ жарѣ и примѣняется въ металлургіи въ качествѣ плавня. Искусственно получается дѣйствиельно фтористаго натрія на растворѣ хлористаго кальция.

Сѣрнокальціевая соль, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, или гипсъ, встрѣчается въ природѣ въ видѣ большихъ залежей (256): въ водѣ мало растворимъ. Встрѣчается въ природѣ также въ безводномъ состояніи, въ видѣ ангидрита, CaSO_4 , очень трудно растворимаго въ водѣ. Въ такое же состояніе гипсъ переходитъ при прокаливаніи, теряя способность соединяться съ водою, или соединяясь съ нею крайне медленно; такой гипсъ называется пережженнымъ. Если обжиганіе вести при болѣе низкой температурѣ, получается безводный гипсъ, сравнительно легко растворимый въ водѣ (растворимый ангидритъ) и быстро поглощающій воду. Кромѣ того существуетъ гипсъ съ $\frac{1}{2}$ мол. воды $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, представляющій собою главную составную часть строительнаго алебастра. Съ водою онъ быстро соединяется (схватывается), подобно растворимому ангидриту, съ образованіемъ твердой плотной массы, состава $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; на этомъ основано примѣненіе гипса для отливокъ и т. д.

Затвердѣваніе находится въ связи съ сравнительно большою растворимостью (около 1⁰/₀) гидрата съ $\frac{1}{2}$ молекулою H_2O ; онъ образуетъ съ водою пересыщенный, по отношенію къ гипсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (растворимость около 0,2⁰/₀) растворъ, изъ котораго затѣмъ и осаждается гипсъ состава $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Весьма существеннымъ для затвердѣванія въ плотную, связную массу, является мелковолокнутое строеніе выделяющагося гипса; отсутствіе такого строенія у гашеной извести является причиной того, что известь при гашеніи распадается въ порошокъ.

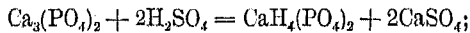
Объясненіе условий существованія гидратовъ сѣрнокальціевой соли дано *Вантэ-Гобфомъ*; пѣть опредѣлена и точка перехода. Разъясненіе явленія затвердѣванія гипса затруднялось явленіями переохлажденія и пересыщенія, затемнявшими общую картину. Полуводный гидратъ оказался метастойчивымъ соединеніемъ, между прочимъ, на основаніи того, что температура перехода его въ растворимый ангидритъ ниже температуры, при которой двуводный гидратъ теряетъ всю свою воду, тогда какъ вообще гидраты при повышеніи температуры теряютъ воду постепенно. Доказательствомъ можетъ также служить болѣшая растворимость полуводнаго гидрата, чѣмъ двуводнаго. Отношеніе здѣсь такое же, какъ метастойчивыхъ кристалловъ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ къ устойчивымъ формамъ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 ; разница только та, что переходъ отъ метастойчивой сѣрнатріевой соли къ устойчивымъ происходитъ легко, при прикосновеніи кристалловъ съ 7 молекулами воды съ кристалломъ съ 10 молекулами воды, полуводный же гидратъ гипса

даже въ соприкосновеніи съ двуводнымъ гидратомъ неопредѣленно долгое время остается безъ измѣненій.

Азотнокальціевая соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ образуется при разложеніи содержащихъ азотъ органическихъ веществъ въ присутствіи извести. Кристаллизуется съ 4 молекулами кристаллизаціонной воды; безводная соль расплывается въ воздухѣ; легко растворяется въ спиртѣ. При обработкѣ углекаліевой солью или хлористымъ калиемъ переходитъ въ калиевую селитру (229). Кальціевая селитра получается при процессѣ *Биркеланда* и *Эйде* (см. 127).

Фосфорнокальціевыя соли. Трехметалльная соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, въ водѣ нерастворима, также и двуметалльная соль $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$; однометалльная соль $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ напротивъ легко растворима въ водѣ и примѣняется подѣ названіемъ суперфосфата въ качествѣ искусственнаго удобренія.

Производство суперфосфата заключается въ обработкѣ молотаго фосфорита (или косяной муки) камерной сѣрной кислотой въ пропорціяхъ, отвѣчающихъ уравненію:



въ чугунныхъ приборахъ съ мѣшалками. Масса, въ началѣ полужидкая, вскорѣ затвердѣваетъ, вслѣдствіе того, что образующаяся сѣрнокальціевая соль связываетъ воду камерной сѣрной кислоты въ видѣ кристаллизаціонной воды.

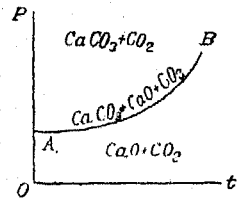
Въ прикосновеніи съ почвой однометалльная фосфорнокальціевая соль переходитъ въ растворъ; но такъ какъ въ почвѣ всегда содержатся известковыя соли, она вскорѣ обратно переходитъ въ нерастворимую двуметалльную или трехметалльную фосфорнокальціевую соль. Можетъ поэтому показаться, что превращеніе фосфорной кислоты въ растворимое состояніе является излишней операцией, но выгода заключается въ томъ, что фосфорнокальціевая соль имѣется въ почвѣ послѣ обработки сѣрной кислотой въ крайне мелко раздробленномъ состояніи и вслѣдствіе этого легче усваивается корнями растений, чѣмъ молотые фосфориты.

259. Углекальціевая соль CaCO_3 диморфна: въ видѣ известковаго шпата она образуетъ ромбоэдрическіе кристаллы гексагональной системы, въ видѣ аррагонита—призматическіе кристаллы ромбической системы. Отъ прибавленія угленатріевой соли къ раствору солей кальція выдѣляется углекальціевая соль, вначалѣ въ видѣ объемистаго аморфнаго осадка, который черезъ нѣкоторое время дѣлается кристаллическимъ. Углекальціевая соль очень мало растворима въ водѣ, нѣсколько легче растворяется въ водѣ, содержащей углекислоту, съ образованіемъ кислой углекальціевой соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. При кипяченіи этого раствора происходитъ разложеніе

кислой соли съ выдѣленіемъ углекислоты и осажденіемъ кристаллической средней углекальціевой соли.

Жесткость воды. Рѣчная и ключевая вода почти всегда содержитъ въ растворѣ большее или меньшее количество извести въ видѣ гипса или углекальціевой соли. При нѣсколько болѣе значительномъ содержаніи этихъ солей, вода съ мыломъ вовсе не даетъ пѣны или даетъ ея очень мало, вслѣдствіе того, что жирныя кислоты мыла образуютъ съ известью нерастворимое мыло въ видѣ бѣлыхъ хлопьевъ; такой водой нельзя пользоваться для мытья. Она называется жесткой водой, въ противоположность мягкой водѣ, не содержащей почти вовсе, или содержащей мало извести. Если жесткость обуславливается содержаніемъ въ водѣ кислой углекальціевой (двууглекальціевой) соли, то при продолжительномъ кипяченіи воды осаждается средняя углекальціевая соль, и вода утрачиваетъ жесткость. Жесткость въ этомъ случаѣ называется временною, въ отличіе отъ постоянной жесткости, обусловленной содержаніемъ въ водѣ сѣрнокальціевой соли и неустранимой кипяченіемъ. Въ паровыхъ котлахъ содержащаяся въ водѣ углекальціевая соль осаждается въ видѣ накипи.

При прокаливаніи углекальціевая соль разлагается на окись кальція CaO и углекислоту CO_2 ; получается полное неоднородное равновѣсіе (71), съ компонентами CaO и CO_2 , и фазами CaO , CaCO_3 и CO_2 . Концентрація газообразной фазы (упругость диссоціации) при опредѣленной температурѣ постоянна, и не зависитъ отъ количества каждой фазы. Полное разложеніе на CaO и CO_2 можетъ наступить только въ томъ случаѣ, если газообразная фаза постоянно удаляется (напр., при обжиганіи извести, 257, *P*



или же если упругость ея поддерживается ниже упругости диссоціации. Если же наоборотъ упругость углекислоты больше упругости диссоціации, разложеніе углекальціевой соли прекращается, и въ этихъ условіяхъ можно углекальціевую соль расплавить; при охлажденіи она приобретаетъ кристаллическое строеніе и образуетъ мраморъ. На рис. 73 *AB* кривая диссоціации углекальціевой соли въ координатахъ *P* и *t*; только на этой кривой всѣ три фазы могутъ находиться между собой съ равновѣсіемъ; внѣ кривой одна изъ фазъ исчезаетъ и остаются системы изъ двухъ фазъ: $\text{CaO} + \text{CO}_2$ или $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$.

Рис. 73.

Щавелевокальцієвая соль $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ осаждается при дѣйствіи щавелевоамміачной соли на растворы солей кальція; нерастворима въ уксусной кислотѣ, но растворяется въ минеральныхъ кислотахъ. Щавелевокальцієвая соль можетъ служить примѣромъ того, что нерастворимыя въ водѣ соли растворяются только въ кислотахъ, болѣе сильныхъ чѣмъ кислота данной соли (146). Согласно электропроводности, уксусная кислота менѣе іонирована, чѣмъ щавелевая, сильныя минеральныя кислоты іонированы болѣе нея. Прибавленіе мало диссоціированной на іоны уксусной кислоты обуславливаетъ лишь въ незначительной степени соединеніе іоновъ Н и C_2O_4 (аніоны щавелевой кислоты), такъ что произведеніе растворимости возстановляется послѣ растворенія очень малаго количества щавелевокальцієвой соли. Прибавленіе сильной минеральной кислоты наоборотъ способствуетъ соединенію іоновъ Н и C_2O_4 въ такомъ количествѣ, что произведеніе растворимости болѣе не достигается, и щавелевокальцієвая соль нацѣло переходитъ въ растворъ.

260. Кремнекальцієвая соль входитъ въ составъ почти всѣхъ сортовъ стекла.

Стекло представляетъ собою смѣсь силикатовъ щелочныхъ металловъ съ силикатами кальція или свинца. Силикаты щелочныхъ металловъ растворимы въ водѣ, аморфны и легко плавятся. Силикаты кальція, наоборотъ, въ водѣ нерастворимы, трудно плавятся и нерѣдко кристалличны: При сплавленіи тѣхъ и другихъ силикатовъ получается нерастворимая, аморфная и прозрачная масса средней плавкости, составляющая обыкновенное стекло. Для приготовления стекла смѣсь чистаго песка, извести и соды сплавляется въ огнеупорныхъ тигляхъ.

Свойства стекла зависятъ отъ исходныхъ матеріаловъ и ихъ пропорціи. Измѣняя то и другое, можно получать стекло различной плавкости, твердости, блеска, свѣтопреломляемости и т. д. Различаютъ слѣдующіе главныя сорта стекла.

Натріевое стекло (оконное) состоитъ изъ силикатовъ натрія и кальція, легко плавится и служитъ главнымъ образомъ для приготовления стеклянныхъ издѣлій домашняго обихода.

Богемское, бемское (каліевое) стекло, кронгласъ, состоитъ изъ силикатовъ калия и кальція; оно тугоплавко и примѣняется въ большихъ количествахъ въ лабораторной практикѣ (трубки для органическаго анализа и т. п.).

Хрусталь (флинтгласъ) состоитъ изъ силикатовъ калия и свинца. Менѣе твердъ, довольно плавокъ, сильно преломляетъ свѣтъ и приобретаетъ при шлифовкѣ красивый блескъ; примѣняется поэтому для оптическихъ инструментовъ, издѣлій роскоши и т. п.

При большомъ содержаніи свинца обладаетъ большимъ удѣльнымъ вѣсомъ.

Кромѣ того, къ стеклянной массѣ нерѣдко прибавляются различныя другія вещества, для сообщенія стеклу особыхъ свойствъ для опредѣленныхъ цѣлей. Отъ прибавленія борной кислоты или же замѣны части свинца талліемъ, лучепреломляемость стекла еще болѣе увеличивается. Прибавленіе глинозема Al_2O_3 устраняетъ или уменьшаетъ ломкость химической стеклянной посуды и даетъ возможность замѣнить часть щелочи известью. Окиси нѣкоторыхъ металловъ образуютъ окрашенные силикаты и потому прибавляются при варкѣ стекла для окрашиванія его въ различные цвѣта (кобальтъ окрашиваетъ въ синій цвѣтъ, хромъ и мѣдь въ зеленый, уранъ въ желтоватозеленый съ флуоресценціей и т. д.). Отъ прибавленія костяной золы $Ca_3(PO_4)_2$ или окиси олова стекло дѣлается молочновѣднымъ и непрозрачнымъ.

Слѣдующіе анализы даютъ представленіе о составѣ различныхъ сортовъ стекла:

Сорта стекла.	SiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	PbO	Al_2O_3 и Fe_2O_3
Оконное стекло	70	—	13	13	—	1
Бутильное стекло	60	—	3	25	—	7
Кронгласъ	73	11.5	3	11	—	1
Флинтгласъ	50	11.	—	—	38	0.5

Вода на стекло въ общемъ дѣйствуетъ мало, хотя дѣйствіе это почти всегда можетъ быть обнаружено. Старія оконныя стекла кризируютъ, вслѣдствіе того, что наружныя слои стекла вывѣтриваются. Такъ какъ при точныхъ количественныхъ анализахъ очень важно знать, на сколько стекло растворяется въ реактивахъ, многочисленныя изслѣдованія по этому вопросу дали слѣдующіе результаты. Новое стекло растворяется довольно значительно; затѣмъ, черезъ нѣсколько недѣль раствореніе уменьшается до нѣкотораго минимума. Сначала съ поверхностнаго слоя растворяется главнымъ образомъ ѣдкая щелочь и образующійся щелочной растворъ затѣмъ растворяетъ кремнекислоту стекла. Для полученія стеклянной посуды, на которую вода по возможности мало дѣйствуетъ, нужно подвергать ее дѣйствию водяного пара въ теченіе около четверти часа, или же держать въ ней въ теченіе нѣсколькихъ недѣль воду, время отъ времени перемѣняемую. Въ такомъ

случаѣ на поверхности образуется тонкій слой стекла съ большимъ содержаніемъ кремнезема и окиси кальція, предохраняющій остальную массу стекла отъ дальнѣйшаго дѣйствія воды.

Для доказательства того, что вода прежде всего извлекаетъ изъ стекла щелочь, можно смѣшать съ водою мелко толченое стекло. Слитая со стекла водная жидкость окрашиваетъ фенолфталеинъ въ красный цвѣтъ.

Стекло является типичнымъ аморфнымъ веществомъ. Обычно такія вещества признаютъ за жидкости съ очень большимъ внутреннимъ треніемъ; явленія при охлажденіи сплавленнаго стекла отлично поясняютъ это опредѣленіе. При очень высокой температурѣ расплавленное стекло представляетъ собою подвижную жидкость; при пониженіи температуры оно дѣлается тягучимъ и вязкимъ, такъ что между жидкимъ и вполне твердымъ состояніемъ имѣется рядъ постепенныхъ переходовъ въ видѣ полужидкаго состоянія; въ виду невозможности указать опредѣленную температуру, начиная съ которой къ сплавленному стеклу примѣнны законы жидкаго состоянія, напр., законы диффузій, твердыя аморфныя вещества можно разсматривать какъ переохлажденныя жидкости, въ противоположность твердымъ кристаллическимъ веществамъ, обладающимъ характерными свойствами твердаго состоянія, совершенно отличными отъ свойствъ типичныхъ жидкостей.

Въ стеклѣ мы имѣемъ примѣръ твердаго раствора. Этимъ терминоиъ *Вантъ-Гофъ* опредѣляетъ всѣ твердыя вещества, состоящія изъ однородныхъ смѣсей, напр., различные сплавы металловъ и т. п. Кристаллическія вещества также могутъ давать твердые растворы, такъ называемые смѣшанные кристаллы (212). Названіе „твердый растворъ“ указываетъ на то, что эти вещества обладаютъ многими свойствами жидкихъ растворовъ; напр., твердые растворы могутъ быть насыщенными, и, слѣдовательно, при большемъ содержаніи одного изъ веществъ, чѣмъ отвѣчаетъ состоянію насыщениа, твердые растворы дѣлаются не однородными и образуютъ двѣ фазы, какъ и жидкіе растворы.

Сѣрнистый кальцій CaS получается прокаливаніемъ сѣрно-кальціевой соли съ углемъ. При обработкѣ сплава водою образуется сульфидратъ кальція Ca(SH)_2 , разлагающійся при кипяченіи его воднаго раствора. Сѣрнистый кальцій (подобно сѣрнистымъ барію и стронцію) обладаетъ свойствомъ свѣтиться въ темнотѣ, послѣ предварительнаго дѣйствія солнечнаго свѣта,—повидимому, однако,

только въ случаѣ содержанія примѣсей нѣкоторыхъ другихъ элементовъ.

Стронціи.

261. Стронцій принадлежитъ къ числу болѣе рѣдкихъ металловъ; встрѣчается главнымъ образомъ въ видѣ стронціанита SrCO_3 и целестина SrSO_4 . Соединенія его аналогичны соединеніямъ кальція.

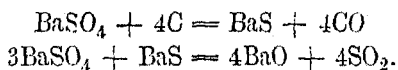
Металлическій стронцій получается посредствомъ электролиза сплавленнаго хлористаго стронція; удѣльный вѣсъ его 2.5; по свойствамъ совершенно сходенъ съ кальціемъ.*

Оксидъ стронція SrO образуется при прокалываніи гидрата окиси стронція или углестронціевой соли. Температура полной диссоціаціи углестронціевой соли выше температуры диссоціаціи углекальціевой соли. Гидратъ окиси стронція $\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ въ водѣ болѣе растворимъ, чѣмъ гидратъ окиси кальція. Хлористый стронцій $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ гигроскопиченъ, подобно хлористому кальцію, и растворяется въ спиртѣ, при помощи котораго можетъ быть отдѣленъ отъ нерастворимаго въ спиртѣ хлористаго барія. Сѣрностронціевая соль SrSO_4 гораздо менѣе растворима, чѣмъ гипсъ; при 16.1° 1 часть сѣрностронціевой соли растворяется въ 10070 вѣс. частяхъ воды (CaSO_4 въ 543 част. воды при 15.2°); въ смѣси спирта и воды она крайне мало растворима. Азотностронціевая соль $\text{Sr(NO}_3)_2$ нерастворима въ спиртѣ; на этомъ основано отдѣленіе ея отъ растворимой въ спиртѣ азотно-кальціевой соли.

Соли стронція примѣняются въ пиротехникѣ, такъ какъ они окрашиваютъ пламя въ яркій карминовокрасный цвѣтъ.

Барій.

262. Барій встрѣчается въ природѣ въ сравнительно большихъ количествахъ въ видѣ тяжелаго шпата BaSO_4 и виверита BaCO_3 . Для полученія другихъ солей барія можно непосредственно растворять виверитъ въ соответственныхъ кислотахъ; для полученія различныхъ солей барія изъ тяжелаго шпата, необходимо предварительно возстановить его углемъ, что съ удобствомъ производится въ электрической печи:



Металлическій барій получается посредствомъ электролиза сплавленнаго хлористаго барія или обработкою горячаго насыщеннаго раствора хлористаго барія амальгамою натрія, причемъ образуется амальгама барія. Отгоняя ртуть въ струѣ водорода, можно получить металлическій барій, не вполицъ, впрочемъ, свободный отъ ртутн. Барій энергично разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ. Удѣльный вѣсъ его 3.75.

Окись барія BaO получается прокаливаніемъ азотнобаріевой соли или гидрата окиси барія, легко соединяется съ водой съ образованіемъ гидрата окиси барія $Ba(OH)_2$, довольно легко растворимаго въ водѣ (баритовая вода) и кристаллизующагося при охлажденіи горячаго раствора въ видѣ прекрасныхъ пластинокъ, съ 8 молекулами кристаллизационной воды.

Перекись барія BaO_2 получается при нагреваніи окиси барія въ струѣ кислорода или воздуха; при обработкѣ разбавленной сѣрной кислотой осаждается сѣрнобаріевая соль $BaSO_4$ и въ растворѣ получается перекись водорода; отъ прибавленія къ этому раствору баритовой воды выдѣляются кристаллы состава $BaO_2 + 8H_2O$.

Хлористый барій $BaCl_2 + 2H_2O$ не гигроскопиченъ, въ отличіе отъ хлористыхъ стронція и кальція.

Азотнобаріевая соль $Ba(NO_3)_2$ образуетъ кристаллы безъ кристаллизационной воды.

Сѣрнобаріевая соль $BaSO_4$ отличается чрезвычайно малой растворимостью въ водѣ и кислотахъ; при 18.4° 1 вѣс. часть ея растворяется въ 429.700 вѣс. частяхъ воды. Примѣняется въ качествѣ краски подъ названіемъ баритовыхъ бѣлилъ (blanc fixe).

Углебаріевая соль $BaCO_3$ выдѣляетъ углекислоту только при весьма высокой температурѣ; для полного разложенія ея требуется продолжительное прокаливаніе при 1450° .

Обзоръ группы щелочноземельныхъ металловъ.

Въ слѣдующей таблицѣ сопоставлены физическія свойства элементовъ этой группы.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Атомный вѣсъ	9.1	24.36	40.1	87.6	137.4
Удѣльный вѣсъ	1.64	1.75	1.58	2.5	3.75
Атомный объемъ	5.6	13.8	25.2	34.9	36.5
Цвѣтъ	бѣлый	бѣлый	бѣлый	бѣлый	бѣлый

Относительно удѣльнаго вѣса слѣдуетъ отмѣтить, что онъ увеличивается правильно только для Ca, Sr и Ba.

Что касается химическихъ свойствъ, то выше было уже указано на то, что эти элементы всегда двуатомны. Растворимость солей сѣрной кислоты правильно уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса.

Подобно тому, какъ въ первой группѣ наиболѣе сходны между собой элементы K, Rb, Cs, въ этой группѣ Ca, Sr, Ba во многихъ отношеніяхъ отличаются отъ Be и Mg. Подобно тому, какъ магній по нѣкоторымъ свойствамъ сходенъ съ литіемъ, бериллій — представляетъ нѣкоторую аналогію съ алюминіемъ.

Спектральный анализъ.

263. Если разлагать свѣтъ обыкновеннаго газоваго пламени или газокалильной горѣлки *Luzra* при помощи призмы, получается непрерывный рядъ переходящихъ одна въ другую цвѣтныхъ полосъ, начиная съ красной и кончая фіолетовой, съ переходомъ черезъ желтую, зеленую и синюю, или такъ называемый непрерывный (сплошной) спектръ. Выше было указано, что свѣченіе газоваго пламени обуславливается присутствіемъ въ немъ твердыхъ раскаленныхъ частичекъ угля, и что вообще раскаленные твердыя вещества даютъ всегда непрерывный спектръ ¹⁾.

Иначе относятся раскаленные газы; напр., въ спектрѣ пламени бунзеновской горѣлки, окрашеннаго летучими солями натрія, кальція и т. д., наблюдаются только узкія свѣтлыя полоски, остальная часть спектра остается темною, т. е. получается такъ называемый прерывистый спектръ. Различаютъ прерывистые спектры полосатые (или спектры перваго рода) и спектры линейные (или спектры второго рода); послѣдніе состоятъ изъ отдѣльныхъ свѣтлыхъ линий, раздѣленныхъ темными промежутками. Въ полосатомъ спектрѣ замѣтны рѣзкія свѣтлыя среднія части, получаемыя отъ яркихъ линий, интенсивность которыхъ постепенно по краямъ уменьшается. Если изслѣдовать эти полосы посредствомъ прибора съ большимъ свѣторазсѣяніемъ, онъ въ свою очередь разлагается на очень большое число тонкихъ линий. Каждый элементъ даетъ

¹⁾ Раскаленные жидкія тѣла также даютъ сплошной спектръ, причемъ съ повышеніемъ температуры сплошной спектръ удлиняется въ сторону волнъ малой длины. Пер.

свои опредѣленные спектральныя линіи или полосы; въ спектрѣ раскаленныхъ паровъ смѣси элементовъ наблюдаются отдѣльныя линіи каждаго изъ этихъ элементовъ. Такъ какъ спектральныя линіи наблюдаются при самыхъ ничтожныхъ количествахъ вещества, то разработанные *Бунзеномъ* и *Кирхгофомъ* методы спектральнаго анализа имѣютъ огромное значеніе въ неорганической химіи.

Изъ многочисленныхъ спектральныхъ приборовъ, приспособленныхъ для различныхъ спеціальныхъ цѣлей, для химическихъ работъ очень удобенъ прямой спектроскопъ (*à vision directe*) *Фогеля*, дающій широкій спектръ съ достаточнымъ свѣторазсвѣяніемъ.

На концѣ *B* находится щель (коллиматоръ, рис. 74), которая вращеніемъ винта *D* можетъ быть расширена или сужена. Не-

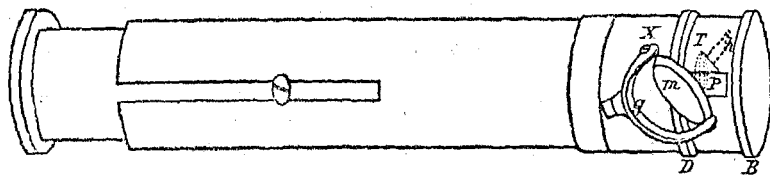


Рис. 74. Спектроскопъ *à vision directe*.

большое зеркало *m* служитъ для отраженія свѣта второго источника черезъ отверстіе *P* на небольшую вспомогательную призму, которая при помощи полного внутренняго отраженія направляетъ этотъ свѣтъ также въ коллиматоръ, такъ что получается возможность сравнивать спектръ анализируемаго свѣта со спектрами другихъ источниковъ. На другомъ концѣ трубки помещается окуляръ, черезъ который разсматривается полученный спектръ.

Для полученія спектра металловъ, необходимо дѣйствіемъ высокой температуры превратить ихъ въ газообразное состояніе. Для этого вносятъ соли металловъ на ушкѣ платиновой проволоки въ безцветное пламя горѣлки, причемъ галоидныя соединенія непосредственно разлагаются на галоидъ и металлъ; кислородныя соли образуютъ окиси металловъ, которыя вслѣдствіе восстановительнаго дѣйствія пламени даютъ металлы. Этотъ способъ очень удобенъ при большихъ количествахъ соли; въ противномъ случаѣ такому пламенному спектру слѣдуетъ предпочесть индукціонный спектръ, дающій возможность работать съ самыми ничтожными количествами вещества. Другими преимуществами спектра индукціон-

ныхъ искръ является бóльшая интенсивность спектра, удобство работы и т. д. Кроме того благодаря высокой температурѣ индукціонныхъ искръ можно получать спектры такихъ мало летучихъ элементовъ (напр., магній), которые въ газовомъ пламени спектра не образуютъ: для нѣкоторыхъ элементовъ получаются линіи, отсутствующія въ пламенномъ спектрѣ.

Индукціонный спектръ получается проще всего слѣдующимъ образомъ. Въ дно стеклянной чашечки *n*, діаметромъ около 15 мм. (рис. 75), впаяна платиновая проволока, нижній конецъ которой проходитъ по трубкѣ *g*, и погруженъ въ ртуть, соединенную съ отрицательнымъ полюсомъ индукціонной спирали. Верхній конецъ проволоки покрытъ коническимъ капилляромъ *x*, возвышающимся надъ нею на 0.5 мм. Сверху помѣщается положительный электродъ *d* въ видѣ платиновой проволоки, впаянной, какъ показано на рис., въ стеклянную трубку (проходящую черезъ пробку *a*). Если налить въ чашечку *n* растворъ соли, то вслѣдствіе капиллярности онъ поднимается до *x* и испаряется отъ дѣйствія искръ, причемъ расходуется самое минимальное количество соли; искры проходятъ черезъ растворъ очень правильно, такъ что наблюдение можно производить продолжительное время.

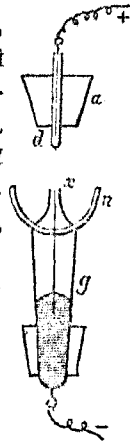


Рис. 75. Приборъ для индукціоннаго спектра.

Для испаренія веществъ, подлежащихъ изслѣдованію, пользуются также электрической дугой; вслѣдствіе большой интенсивности свѣта дуги эти спектры очень ярки.

Для наблюденія спектровъ веществъ, газообразныхъ при обыкновенной температурѣ, пользуются трубками *Плюккера* (*Gitttorffia*, *Гейслера*, рис. 76), содержащими газы въ очень разрѣженномъ состояніи. При соединеніи концовъ проволокъ съ полюсами индукціонной спирали, вся трубка начинаетъ свѣтиться, въ особенности суженная часть ея, которая и устанавливается передъ щелью спектроскопа.

Нѣкоторые вещества обладаютъ свойствомъ поглощать одни цвѣта и пропускать другіе. Если помѣстить растворъ такого вещества передъ щелью спектроскопа и пропустить свѣтъ источника, дающаго непрерывный спектръ, то въ полученномъ спектрѣ наблюдаются темныя полосы; такой спектръ поглощенія очень характеренъ для нѣкоторыхъ веществъ.

264. Спектральный анализ представляет собой одно из наиболее чувствительных средств для открытия различных веществ. Это становится особенно ясным, если представить себѣ, какое незначительное количество вещества улетучивается при дѣйствіи индукціонной искры и дает наблюдаемый спектр, — напр., 0.3×10^{-6} mgr. натрія даютъ еще ясный спектр. Благодаря спектральному анализу только и можно было открыть нѣкоторые рѣдкіе элементы, встрѣчающіеся вмѣстѣ съ большими массами другихъ элементовъ, и потому недоступные для изслѣдованія другими способами. *Бунзенъ* и *Кирхгофъ* открыли такимъ образомъ въ дюркгеймской минеральной водѣ цезій и рубидій; для того, чтобы выдѣлять эти элементы въ видѣ хлористыхъ соединений, послѣ открытія ихъ посредствомъ спектральнаго анализа, пришлось выпарить 44.000 кгр. воды, причемъ было получено всего 16.5 грм. смѣси хлористыхъ соединений обоихъ этихъ металловъ. Кромѣ того при помощи спектральнаго анализа были открыты рѣдкіе элементы таллій, индій, галлій, иттербій и скандій.



Рис. 76.
Трубка
Плюккера.

Спектры элементовъ бываютъ различныя, какъ видно на таблицѣ. Числа обозначаютъ длину свѣтовыхъ волнъ, выраженную въ сотыхъ микрона $= 10^{-5}$ мм. Спектры натрія, таллія, индія имѣютъ только одну ясную линію, если разсматривать въ спектроскопѣ ихъ пламенный спектръ. Если же пользоваться индукціонными искрами или вольтовой дугой и приборами съ большой дисперсіей, становятся замѣтными и другія линіи. Извѣстно также, что при фотографированіи спектровъ въ инфракрасной и ультрафіолетовой частяхъ спектра (не видимыхъ) появляются новыя линіи. Поэтому современное изученіе спектровъ почти всегда основано на получаемыхъ фотограммахъ. Количество спектральныхъ линій особенно велико у элементовъ высшихъ группъ періодической системы. Общее число линій для литія 20, натрія 35 и калия 40, тогда какъ для барія получаемъ 163, для титана 728, а для желѣза даже болѣе 5000 линій.

Между этими линіями нѣкоторыя по ихъ положенію, цвѣту и интенсивности особенно характерны для даннаго элемента, какъ, напримеръ, желтая линія натрія, зеленая линія таллія, синія линія индія и др. Для

констатированіи подобныхъ элементовъ обыкновенно и пользуются этими линиями.

Для азота характеренъ полосатый спектръ (263) при определенной его упругости; другіе спектры, напр., барія, стронція, кальція и въ особенности желѣза, очень сложны и состоятъ изъ многочисленныхъ линий различной интенсивности. Между этими линиями встрѣчаются особенно характерныя, по которымъ легко опредѣляются элементы; напр., рубидій и цезій характеризуются двойными линиями въ синей части спектра и т. д.

265. При описаніяхъ спектра прежде пользовались произвольной шкалой; въ настоящее время отдѣльныя линии относятъ къ длинѣ волны λ , причѣмъ за единицу принимаютъ 10^{-7} мм.; эта единица называется *Онгстрѣмъ*. Длина волны натріевой линии D, отвѣчаетъ 5896.16 такихъ единицъ. Видимая часть спектра обнимаетъ приблизительно 7500—4000 ед. *Онгстрѣма*.

Исслѣдованія *Рундберга*, *Милемсона*, *Кайзера* и *Рунге* и др. даютъ намъ длину волнъ многочисленныхъ спектральныхъ линий съ большою точностью; отсюда получилась возможность попытокъ установленія нѣкоторой правильности распредѣленія линий въ спектрахъ различныхъ элементовъ.

Бальмеръ первый нашелъ точныя численныя соотношенія между длиной волны λ линий водороднаго спектра, и выразилъ ихъ формулой:

$$\lambda = A \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

гдѣ A постоянная величина (=3646.13), m равняется послѣдовательно цѣлымъ числамъ, начиная съ 3.

Этотъ результатъ вызвалъ исслѣдованія въ томъ же направленіи спектровъ другихъ элементовъ (преимущественно *Ридберга*, *Кайзера* и *Рунге*). Оказалось, что отношеніе длины волны линий другихъ элементовъ не выражается такими же простыми формулами, какъ для линий водорода. Эти вопросы подробно разсматриваются въ новѣйшихъ руководствахъ по физикѣ; ограничимся только нѣкоторыми указаніями.

Ридбергъ, исслѣдовавшій главнымъ образомъ спектры щелочныхъ металловъ, ввелъ въ свои формулы обратную величину длины волны, *число волнъ* = n, которое показываетъ, сколько волнъ приходится на 1 сантиметръ. Въ спектрахъ щелочныхъ металловъ онъ нашелъ три серіи линий, для которыхъ число волнъ выражается формулой:

$$n = n_0 - \frac{N_0}{(m + \mu)^2},$$

гдѣ N_0 постоянная величина, имѣющая для всѣхъ этихъ металловъ и для всѣхъ серій одинаковую величину; n_0 и μ также двѣ константы, но онѣ имѣютъ особую величину для каждой серіи линий каждаго металла; m, какъ и въ формулѣ *Бальмера*, равняется ряду цѣлыхъ чиселъ. Указанная выше формула *Бальмера* представляеть собою частный случай формулы *Ридберга*, такъ какъ ей можно придать такое выраженіе:

$$\frac{1}{\lambda} = n = n_0^4 - \frac{N_0^4}{m^2},$$

гдѣ $n_0^4 = A$, а $N_0^4 = 4A$; формула *Ридберга* переходитъ въ эту формулу, если принять $\mu = 0$. *Ридбергъ* нашелъ кромѣ того нѣкоторыя соотношенія между величинами константъ различныхъ серій линий.

Формула *Кайзера* и *Рунге* выражается такъ:

$$\frac{1}{\lambda} = A + Bm^{-2} + Cm^{-4},$$

гдѣ A , B и C постоянныя величины, m равно ряду цѣлыхъ чиселъ. Эта формула во многихъ случаяхъ даетъ болѣе точныя данныя для длины волны, чѣмъ формула *Ридберга*, хотя между величинами A , B и C точнаго соотношенія не найдено.

Наконѣцъ оказалось, что спектральныя линии щелочныхъ металловъ состоятъ изъ двойныхъ и тройныхъ линий, причемъ разность между длиною ихъ волнъ для каждой серіи постоянна.

Аналогичныя серіи линий, для которыхъ число волнъ можетъ быть выражено одной изъ вышеприведенныхъ формулъ, встрѣчаются также въ спектрахъ нѣкоторыхъ другихъ элементовъ, но въ спектрахъ большинства элементовъ онѣ не наблюдаются. Въмѣсто этихъ серій мы встрѣчаемъ въ спектрахъ свинца, олова, мышьяка, висмута и др. постоянную разность между числомъ волнъ для большого количества линий.

Неоднократно дѣлались попытки установить связь между положеніемъ линий спектра какаго либо элемента, или между линиями элементовъ одной и той же группы.

Лекокъ де Буабодранъ констатировалъ, что главныя линии спектровъ щелочныхъ и щелочноземельныхъ металловъ отклоняются съ увеличеніемъ атомнаго вѣса въ сторону красной части спектра. Синія линии кація находятся непосредственно около ультрафіолетовой части; у рубидія и цезія онѣ, напротивъ того, приближаются къ красной части спектра; нѣкоторая аналогія замѣчается въ распредѣленіи линий у кальція, стронція и барія.

Основу подобныхъ изслѣдованій составляетъ предположеніе, что изученіе законовъ распредѣленія линий спектра, съ одной стороны у одного и того же элемента, съ другой стороны—у различныхъ элементовъ, можетъ послужить къ разъясненію природы и движенія атомовъ.

266. При помощи спектральнаго анализа удалось доказать присутствіе различныхъ элементовъ на небесныхъ свѣтлкахъ. Въ спектроскопѣ они даютъ линейные спектры, съ тѣмъ же расположеніемъ линий, какъ въ спектрѣ земныхъ элементовъ. Особенно подробно изученъ солнечный спектръ. Онъ отличается отъ обыкновеннаго непрерывнаго спектра цѣлымъ рядомъ параллельныхъ темныхъ линий, называемыхъ фраунгоферовыми линиями; многія изъ нихъ вполне отвѣчаютъ по положенію свѣтлымъ линиямъ земныхъ элементовъ. Что эти линіи въ солнечномъ спектрѣ черныя на окра-

шенномъ фонѣ, объясняется слѣдующимъ образомъ. Солнце состоитъ изъ раскаленнаго ядра, дающаго сплошной спектръ. Ядро это окружено атмосферой раскаленныхъ газовъ, температура которыхъ менѣе высока, чѣмъ температура ядра. Въ этой газовой оболочкѣ находятся элементы, свѣтлыя линіи которыхъ въ солнечномъ спектрѣ оказываются темными. Свѣтъ ядра отчасти поглощается этими газами,—именно поглощаются лучи той же длины волны, которую имѣютъ лучи, испускаемые оболочкой. Вслѣдствіе большей интенсивности свѣта ядра, линіи фотосферы и должны являться темными на свѣтломъ фонѣ. Это явленіе можно воспроизвести искусственно. Въ безцвѣтное газовое пламя вносятъ немного поваренной соли, окрашивающей его въ желтый цвѣтъ. Въ спектроскопѣ въ такомъ случаѣ получается свѣтлая желтая линія натрія. Если позади пламени, окрашеннаго натріемъ, помѣстить источникъ свѣта съ болѣе высокой температурой, и дающій непрерывный спектръ, напр., вольтову дугу, и затѣмъ изслѣдовать пламя въ спектроскопѣ, получается непрерывный спектръ электрическаго свѣта, съ темной линіей на мѣстѣ прежней свѣтлой линіи натрія. Часть электрическаго свѣта, съ длиной волны натріевой линіи, вполнѣ поглощается желтымъ натріевымъ пламенемъ, и такъ какъ сила свѣта послѣдняго гораздо меньше, то на свѣтломъ фонѣ непрерывнаго спектра и получается темная линія.

Сравненіе положенія фраунгоферовыхъ линій со спектрами земныхъ элементовъ веществъ показало, что въ атмосферѣ солнца имѣются преимущественно элементы Fe, Na, Mg, Ca, Cr, Ni, Ba, Cu, Zn и H (послѣдній въ огромномъ количествѣ). Для всѣхъ 450 линій спектра желѣза найдены соответствующія темныя линіи въ солнечномъ спектрѣ.

Съ другой стороны солнечный спектръ заключаетъ въ себѣ множество линій такихъ элементовъ, которые на землѣ не встрѣчаются.

На основаніи этого можно предположить, что многіе элементы, которыми принадлежатъ эти линіи, могутъ быть со временемъ открыты и на землѣ, особенно если принять во вниманіе, какая малая часть земного шара намъ пока доступна (стр. 9). Это предположеніе подтвердилось открытіемъ гелія (H). Главная линія его D_2 (названіе ея указываетъ на близость отъ D_1D_2 двойной линіи натрія) наблюдалась въ спектрѣ какъ солнца, такъ и многихъ неподвижныхъ звѣздъ, раньше чѣмъ этотъ элементъ былъ найденъ на землѣ,—отсюда и названіе его. Страннымъ можетъ показаться присутствіе его въ огромныхъ количествахъ, согласно спектрометрическимъ наблю-

деніямъ, на небесныхъ свѣтилахъ, въ противоположность малому распространенію его на земномъ шарѣ.

Единство матеріи.

267. Гипотеза о томъ, что всѣ вещества произошли изъ единой первичной матеріи, и что наблюдаемое разнообразіе матеріи зависитъ исключительно отъ различнаго распредѣленія и формы мельчайшихъ частичекъ первичной матеріи, встрѣчается уже у древнегреческихъ мыслителей. Позднѣе естественно-научные изслѣдователи отрѣшились отъ этого взгляда. *Бойль* (1626—1691) ввелъ понятіе объ элементѣ въ современномъ значеніи этого слова.

Какъ извѣстно, „элементами“ мы называемъ такія вещества, которыя ни при какихъ условіяхъ не удается далѣе разложить на разнородныя составныя части. Съ дальнѣйшимъ развитіемъ нашей науки оказалось, что число элементовъ довольно велико (около семидесяти). Такимъ образомъ предположеніе о существованіи первичной матеріи было оставлено, но оно не было отвергнуто, такъ какъ постоянно подчеркивалось, что тѣ вещества, которыя въ химіи называются элементами, признаются таковыми только условно; допускалась возможность, что такъ называемые элементы могутъ быть со временемъ разложены на разнородныя составныя части, что въ дѣйствительности иногда и имѣло мѣсто.

Такимъ образомъ, хотя и не было основанія отрицать существованіе первичной матеріи, изслѣдованія періода восемнадцатаго и большей части девятнадцатаго вѣковъ не давали никакихъ указаній въ пользу этой гипотезы. Только со времени разработки періодической системы элементовъ вопросъ этотъ снова обратилъ на себя вниманіе, такъ какъ были получены исходныя данныя для спекуляціи въ этой области. Очевидная періодическая зависимость свойствъ элементовъ отъ ихъ атомныхъ вѣсовъ, лежащая въ основѣ періодической системы, непосредственно приводитъ къ предположенію о существованіи единой общей матеріи, причемъ наши элементы являются какъ бы ея полимерами, неразложимыми пока при помощи имѣющихся въ нашемъ распоряженіи средствъ изслѣдованія. Дальнѣйшимъ аргументомъ дѣлимости элементарныхъ атомовъ являются данныя спектральнаго анализа. Для объясненія линейныхъ спектровъ, характерныхъ для нѣкоторыхъ элементовъ, принимаютъ, что колебательныя движенія атомовъ обуславливаютъ свѣтовые колебанія опредѣленной длины волны, отвѣчающія спектраль-

нымъ линиямъ. Но такъ какъ спектръ отдѣльныхъ элементовъ въ высшей степени сложный, пришлось бы допустить, что атомы элементовъ производятъ очень сложныя колебательныя движенія; поэтому принята болѣе простая гипотеза, по которой различныя спектральныя линіи обуславливаются колебаніями не самихъ атомовъ въ цѣломъ, но болѣе мелкихъ частичекъ, изъ которыхъ они состоятъ.

Физическія изслѣдованія послѣднихъ десяти лѣтъ, дѣйствительно, даютъ всѣкія основанія полагать, что химическіе атомы дѣйствительно не являются послѣдними составными частями матеріи; атомы, повидимому, дѣлимы далѣе на частички, которыя приблизительно въ 2000 разъ меньше атомовъ. Эти частички несущія очень сильныя электрическіе заряды, называются *электронами*. Мы не имѣемъ возможности здѣсь остановиться долѣе на этихъ чисто физическихъ изслѣдованіяхъ; упомянемъ только, что *электронная теорія* возникла на почвѣ изученія катодныхъ лучей въ связи съ изслѣдованіемъ радиоактивныхъ элементовъ. Катодныя лучи возникаютъ при пропусканіи черезъ разреженный газъ (въ особыхъ трубкахъ) индукціонной искры и объясняются тѣмъ, что отъ катода исходятъ частички съ сильнымъ отрицательнымъ зарядомъ, такъ называемыя электроны, движущіяся въ катодныхъ лучахъ со скоростью нѣсколькихъ тысячъ километровъ въ секунду. Оказалось возможнымъ опредѣлить массу электрона, отвѣчающую, приблизительно, $\frac{1}{2000}$ массы атома водорода. Эти электроны между собою тождественны, независимо оттого, въ какомъ газѣ они образуются, и независимо отъ матеріала электродовъ, такъ что мы здѣсь, дѣйствительно, имѣемъ дѣло съ распаденіемъ атомовъ на первичную матерію.

Нѣкоторые физики идутъ еще далѣе. Поразительныя изслѣдованія *Роуланда* показали, что подвижный заряженный электричествомъ проводникъ оказываетъ такія же дѣйствія, какъ электрическій токъ, т. е. послѣдній можно разсматривать, какъ бы состоящимъ изъ быстро двигающихся матеріальныхъ электрическихъ частичекъ. Такимъ образомъ электричество должно, слѣдовательно, обладать „атомистической“ структурою ¹⁾. На это указываетъ и за-

¹⁾ По электронной теоріи аніоны состоятъ изъ атомовъ + одинъ или нѣсколько электроновъ, причѣмъ \ominus обозначаетъ электронъ; іонъ хлора, напр., ‘со-

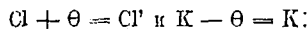
контъ *Фарадея*, по которому заряды іоновъ или отвѣчаютъ заряду іона водорода или же являются цѣлымъ кратнымъ отъ него, дробные же заряды не существуютъ. Подобно тому какъ для объясненія аналогичныхъ законовъ *Далтона* пришлось прибѣгнуть къ гипотезѣ о построеніи элементовъ изъ атомовъ, нельзя такимъ образомъ отвергать и предположенія, что электричество также состоитъ изъ матеріальныхъ, элементарныхъ частичекъ, которыя нужно разсматривать какъ „электрическіе атомы“. Съ другой стороны доказано, что индукціонныя и иныя электрическія явленія протекаютъ такимъ образомъ, какъ будто электричеству присуща нѣкоторая масса, такъ какъ оно обладаетъ тѣми же свойствами инерціи, какъ и вѣсомая матерія. Эти соображенія привели къ отождествленію матеріи и электричества, т. е. электроны, согласно этому, слѣдуетъ разсматривать не какъ заряженный электричествомъ частички массы, но считать ихъ самостоятельными электрическими зарядами, безъ матеріальнаго субстрата. Такимъ путемъ мы приходимъ не только къ единству матеріи, но и къ отрицанію различія между силой и матеріей.

Радиоактивные элементы.

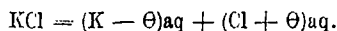
Беккерель нашелъ, что урановая смоляная руда испускаетъ особые лучи, распространяющіеся прямолинейно и дѣйствующіе на фотографическую пластинку; лучи эти не отражаются, не преломляются и не поляризуются. Газы, черезъ которые они проходятъ, дѣлаются проводниками электричества. Возникъ вопросъ, принадлежатъ ли эти свойства самому урану или другимъ веществамъ, содержащимся въ урановой смоляной рудѣ, очень сложной по своему составу: наряду съ окисломъ урана U_3O_8 , она содержитъ цѣлый рядъ постороннихъ примѣсей. Заслуга разработки этого вопроса принадлежатъ главнымъ образомъ супругамъ *Кюри*, показавшимъ, что выдѣленіе этихъ своеобразныхъ лучей, или радиоактивность, зависитъ отъ присутствія такъ называемыхъ радиоактивныхъ элементовъ съ крайне характерными свойствами.

При выдѣленіи этихъ элементовъ изъ остатковъ отъ заводской обработки урановой руды единственнымъ руководящимъ началомъ было опредѣленіе степени радиоактивности продуктовъ, получаемыхъ при каждой отдѣльной операціи, посредствомъ измѣренія электропроводности воздуха подъ вліяніемъ

стоитъ изъ хлора + электроны. Катіоны образуются путемъ отдѣленія одного или нѣсколькихъ электроновъ отъ атомовъ. Это изображаютъ такъ:



Ионизація хлористаго калия при раствореніи въ водѣ выражается уравненіемъ:



испускаемых этими продуктами лучей. Такимъ образомъ удалось путемъ безчисленныхъ химическихъ операций все болѣе и болѣе концентрировать дѣйствующее вещество. Способъ этотъ можно сравнить со способомъ *Бунзена* и *Кирхгофа*, при выдѣленіи рубидія и цезія изъ Дюрнгеймскаго минеральнаго источника, причемъ концентрація ихъ устанавливалась при помощи спектроскопа (282). Опредѣленіе радиоактивности однако въ нѣсколько тысячъ разъ чувствительнѣе спектральнаго анализа. Безъ этого не мыслимо было бы открыть радиоактивные элементы, содержащіеся въ рудахъ въ крайне ничтожныхъ количествахъ; напр., для полученія около 0,2 грм. хлористаго радія пришлось переработать 2000 кгр. урановыхъ остатковъ Іоакимсталъской урановой руды.

Изъ члена радиоактивныхъ элементовъ лучше всего изученъ радій, такъ какъ только соединенія радія удалось получить въ чистомъ состояніи; онъ даетъ характерный спектръ, сходный со спектрами щелочноземельныхъ металловъ и окрашиваетъ пламя бунзеновской горѣлки въ карминовокрасный цвѣтъ. По химическимъ свойствамъ радій является аналогомъ барія, и отдѣляется отъ него при помощи фракціонированной кристаллизаціи бромистыхъ соединений, на основаніи того, что бромистый радій труднѣе растворимъ, чѣмъ бромистый барій; это наблюдается и для всѣхъ остальныхъ солей барія и радія. Огдѣленіе солей барія контролируется при помощи спектральнаго анализа. Атомный вѣсъ чистаго радія оказался равнымъ 225, и при дальнѣйшей фракціонированной кристаллизаціи болѣе не измѣнялся; съ этимъ атомнымъ вѣсомъ радій находитъ мѣсто во второй группѣ періодической системы. Всѣ соли радія свѣтятся и вызываютъ флуоресценцію во многихъ веществахъ, напр., платинистосинеродистомъ баріи $BaPtCl_6$, стронціозолемъ ураниль, драгоценныхъ камняхъ и др. Радиоактивность чистаго бромистаго радія почти въ миллионъ разъ больше радиоактивности урана.

Соединеніями радія испускаются лучи трехъ родовъ, α -лучи, β -лучи и γ -лучи; всѣ они, впрочемъ, обладаютъ перечисленными выше свойствами, и различаются по способности проникновенія черезъ различныя вещества и по дѣйствию на нихъ магнитнаго поля; α -лучи почти не проходятъ черезъ алюминій и очень мало отклоняются въ сильномъ магнитномъ полѣ; алюминиевый листочекъ толщиной въ нѣсколько сотыхъ мм. почти вполне ихъ задерживаетъ; β -лучи сильно отклоняются въ магнитномъ полѣ и состоятъ изъ лучей съ различной, болѣе или менѣе значительной, способностью проходить черезъ препятствія; γ -лучи почти не отклоняются и легко проходятъ черезъ различныя, поставленныя на пути ихъ перегородки.

Весьма характерны химическія дѣйствія, вызываемыя соединеніями радія. Если приблизить трубочку съ 5 мгр. чистаго бромистаго радія къ раствору іодоформа въ хлороформѣ, растворъ этотъ быстро окрашивается въ фиолетовый цвѣтъ вслѣдствіе выдѣленія іода; желтый фосфоръ превращается въ этихъ условіяхъ въ красный фосфоръ, іодноватый ангидридъ разлагается на іодъ и кислородъ. Изъ воднаго раствора солей радія выдѣляется гремучій газъ; 50 мгр. бромистаго радія $RaBr$ даютъ въ сухки 0,5 куб. сант. гремучаго газа. Подъ вліяніемъ лучей радія нѣкоторыя вещества окрашиваются въ характерные цвѣта; стекло окрашивается въ коричневый цвѣтъ, хлористые калий и натрій—въ синій цвѣтъ.

Лучи радія обладают также характернымъ физиологическимъ дѣйствіемъ. Листья растений быстро желтѣютъ, сѣмена растений дѣлаются не всхожими. Кроме того, эти лучи обладают, повидимому, цѣлебными свойствами при накопившихся болѣзняхъ.

Подобные лучи получаются и при дѣйствіи электрическихъ разрядовъ въ сильно разрывенныхъ газахъ. При этомъ β -лучи отбѣгаютъ катоднымъ лучамъ. Они состоятъ изъ отрицательныхъ электроновъ, которые двигаются съ огромной скоростью, приблизительно со скоростью свѣта (т. е. 300.000 км. въ секунду). Изъ отклоненія, испытываемаго ими въ электрическомъ и въ магнитномъ полѣ определенной интенсивности, можно опредѣлить, что ихъ масса, аналогично катоднымъ лучамъ, составляетъ приблизительно $\frac{1}{2000}$ массы атома водорода; отсюда вычисляются и скорость движенія этихъ электроновъ. Этой чрезвычайной скоростью и объясняется способность проникновенія β -лучей.

α -лучи отбѣгаютъ такъ называемымъ *капиллярнымъ* лучамъ *Гольдштейна*. Они представляють собою частички, заряженныя положительнымъ электричествомъ и выбрасываемыя также съ большой скоростью, равную приблизительно $\frac{1}{20}$ скорости свѣта. Масса ихъ приблизительно равна массѣ атома водорода, т. е. значительно больше массы частичекъ, отбѣгающихъ β -лучамъ и катоднымъ лучамъ. Меньшая способность проникновенія ихъ объясняется ихъ большимъ размахомъ и меньшей скоростью. Эти излученія, повидимому, объясняются непосредственнымъ распаденіемъ атомовъ радія, и сопровождаются значительнымъ выдѣленіемъ тепла; 1 грм. радія въ часъ выдѣляетъ приблизительно 100 грм.-кал.; этимъ и объясняется, что соли радія имѣютъ болѣе высокую температуру, чѣмъ окружающая ихъ среда. Это выдѣленіе тепла происходитъ даже при охлажденіи жидкимъ водородомъ (-253°). Чтобы получить болѣе наглядное представленіе о величинѣ теплого эффекта стоитъ только сравнить его съ аналогичными данными при химическихъ реакціяхъ. Въ настоящее время принимаютъ, что при разложеніи 1 грм. радія выдѣляется приблизительно 10^6 грм.-кал. При образованіи 1 грм. воды изъ водорода и кислорода получается тепла 4×10^3 грм.-кал., т. е. при первомъ процессѣ выдѣляется въ 250.000 разъ больше тепла, чѣмъ при второмъ.

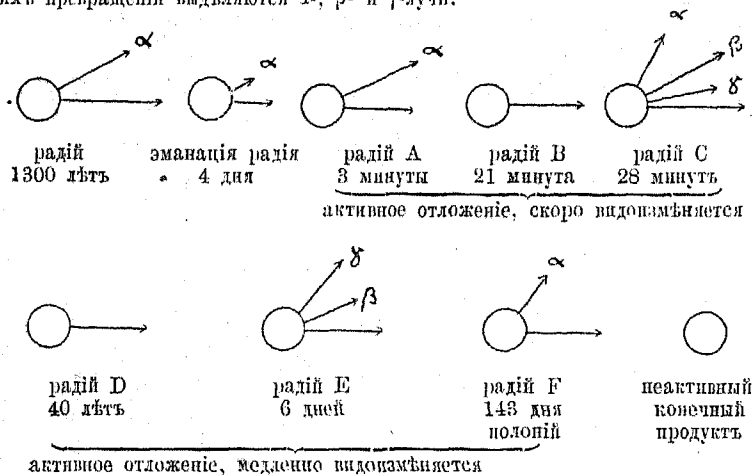
Не менѣе интересны явленія, извѣстныя подъ названіемъ индуцированной радиоактивности и эманациі. Каждое вещество, помѣщенное по сосѣдству съ солями радія (или лучше съ растворомъ соли радія), дѣлается временно радиоактивнымъ, т. е. испускаетъ тѣ же лучи, какъ и радій. Индуцированную радиоактивность удобнѣе всего наблюдать, помѣщая соль радія въ закрытое пространство; стѣнки сосуда и все находящееся въ немъ предметы дѣлаются въ такомъ случаѣ радиоактивными. Это обуславливается не лучами радія, такъ какъ соль радія въ запаянной трубкѣ также испускаетъ лучи, и тѣмъ не менѣе окружающіе предметы не дѣлаются радиоактивными, но выдѣленіемъ особыхъ материальныхъ частичекъ, которыя *Рутерфордъ* называлъ эманацией. Она распространяется въ окружающей средѣ подобно газу, и сообщаетъ индуцированную радиоактивность веществамъ, подвергающимся ея дѣйствію. Активирующая энергія эманациі постоянно уменьшается, превращаясь въ лучистую энергію. Такимъ образомъ мы имѣемъ здѣсь дѣло съ постоянными превращеніями энергій, начиная съ

неизвестнаго еще вида энергии, производящаго эманацию, и кончая оптичскими и электрическими явлениями, вызываемыми лучами радия. И такъ какъ индуктированныя тѣла испускають лучи, тождественныя съ лучами самого радия, то лучи радия можно разсматривать какъ продуктъ превращенія эманацин въ самомъ радии.

Эманация по многимъ свойствамъ можетъ считаться газомъ; она диффундируетъ изъ одного сосуда въ другой, при сжатии слѣдуетъ закону *Бойля*, увлекается струей другого газа, сгущается при охлажденіи жидкимъ воздухомъ, при иолиѣ опредѣленной температурѣ. Эманация не измѣняется отъ дѣйствія химическихъ реактивовъ и при различныхъ физическихъ условіяхъ; она не чувствительна къ перемѣнѣ температуры отъ -180° до $+500^{\circ}$, не поглощается концентрированными кислотами и щелочами, и остается безъ измѣненія при пропусканіи черезъ раскаленную окись мѣди ¹⁾. На основаніи

¹⁾ Исслѣдованія радиоактивныхъ веществъ показали, что они подвержены постояннымъ превращеніямъ, протекающимъ съ различной скоростью; скорость опредѣляется по времени, необходимому для разложенія половины первоначальнаго количества. По *Рутерфорду* радій разлагается въ 180 лѣтъ на 50%. Первый продуктъ расхода газъ-эманация радия, которая черезъ 4 дня даетъ осадокъ, называемый радій А; послѣдній въ свою очередь уже черезъ три минуты даетъ радій В, который черезъ 21 минуту превращается въ радій С, а этотъ черезъ 28 минутъ образуетъ радій D (все указанія времени обозначаютъ разложеніе на 50%). Все эти вещества твердыя и приблизительно черезъ 40 лѣтъ даютъ радій Е, который черезъ 6 дней переходитъ въ радій F; послѣдній, вѣроятно, отбѣчаетъ полонію и теряетъ свою радиоактивность черезъ 143 дня, переходя въ недѣятельное вещество. Неизвестно, оканчивается ли этотъ процессъ этими восемью превращеніями.

Схема превращеній радия по *Рутерфорду*. Изъ нея видно, что въ теченіе этихъ превращеній выдѣляются α -, β - и γ -лучи.



Пер.

этих свойств эманация является аналогом газов группы аргона. И, действительно, *Рэмси* и *Содди* доказали способность эманации превращаться в гелий, как видно из следующего опыта. Максимальное количество эманации, полученное из 50 мгр. бромистого радия, пропускалось при помощи струи кислорода в U-образную трубку, охлажденную жидким воздухом, после чего из трубки был удален насосом весь воздух. В стеклянной трубке для спектрального анализа, припаянной к U-образной трубке, не оказывалось ни следов гелия, а получался спектр неизвѣстнаго еще элемента, по всей вероятности спектр эманации. Но по простейшим четырем длин трубка давала уже спектр гелия. Этимъ объясняется и то обстоятельство, что в минералахъ, содержащихъ радій, имѣется всегда нѣкоторое количество гелия.

Выше уже упомянуто, что эманация и индуцированная радиоактивность постепенно исчезаютъ, что выражается показательной функцией времени. Интенсивность излучения J выражается в видѣ функции времени t формулой:

$$J = J_0 e^{-at},$$

если J_0 обозначаетъ интенсивность начальнаго излученія. (e = основаніе натуральныхъ логарифмовъ). В этой формулѣ a имѣетъ особое значеніе для каждаго промежуточнаго продукта распада, независимое отъ температуры и другихъ величинъ. По величинѣ a можно констатировать такимъ образомъ существованіе различныхъ промежуточныхъ продуктовъ распада. Обыкновенно въ такихъ случаяхъ указывается время, по истеченіи котораго интенсивность излученія падаетъ до половины ея первоначальной величины.

Это время, напр., для эманации радія равно 4 днямъ, а для индуцированной радиоактивности равно 1 часу.

Кромѣ радія извѣстны и другіе радиоактивные элементы. Уранъ и торій въ слабой степени радиоактивны, полоній и актиній, также встрѣчающіеся въ смоляной рудѣ, сильно радиоактивны. Полоній теряетъ по простейшимъ нѣсколькимъ лѣтъ свою радиоактивность, актиній ее не теряетъ. Первый со своими свойствами имѣетъ сходство съ вѣснумомъ, второй съ торіемъ. Вслѣдствіе ничтожныхъ количествъ, въ которыхъ они встрѣчаются въ радиоактивныхъ минералахъ, ихъ еще не удалось выдѣлить въ чистомъ состояніи. Полоній испускаетъ только α -лучи.

Воздухъ подваловъ и подземныхъ пещеръ обладаетъ болѣе чѣмъ нормальною электропроводностью, что объясняется также явлениями радиоактивности. Эманацию, толждественную съ эманацией радія, даютъ также почва и горячіе источники; возможно, что попадаетъ она въ нихъ изъ нѣдръ земли, гдѣ она развивается благодаря присутствію различныхъ радиоактивныхъ веществъ.

Ц и н к ъ.

268. Цинкъ въ природѣ встрѣчается только въ соединеніяхъ. Главными минералами, содержащими цинкъ, являются галмей ($ZnCO_3$) и цинковая обманка (ZnS). Важнѣйшія залежи цинко-

выхъ рудъ находятся въ Силезіи, Англіи, Бельгіи и въ Привислинскомъ краѣ. Для полученія металла руда подвергается обжиганію (образующійся при обжиганіи обманки сѣрнистый газъ перерабатывается на сѣрную кислоту); получаемая окись цинка прокаливается въ смѣси съ углемъ, причемъ образуется окись углерода и металлическій цинкъ, перегоняющійся въ приемники, въ которыхъ вмѣстѣ съ расплавленнымъ цинкомъ скопляется сѣрый мелкій порошокъ, цинковая пыль. Эта цинковая пыль состоитъ изъ окиси цинка и порошкообразнаго металлическаго цинка и примѣняется въ качествѣ энергичнаго восстановителя въ лабораторной практикѣ.

Металлическій цинкъ синеватобѣлаго цвѣта, удѣльнаго вѣса 6.9—7.2: при обыкновенной температурѣ онъ хрупокъ, при 100—150° тягучъ и легко прокатывается въ листы; при этомъ удѣльный вѣсъ повышается до 7.2, и твердость металла значительно увеличивается. При 200° цинкъ дѣлается снова хрупкимъ и легко толчется въ порошокъ. Плавится при 433° и кипитъ при 950°. Плотность паровъ цинка 33.8 ($H = 1$), поэтому его молекулярный вѣсъ 67.6. Такъ какъ атомный вѣсъ, опредѣленный на основаніи закона *Дюлонга* и *Пти*, равенъ 65.4, то молекула цинка въ парообразномъ состояніи состоитъ изъ одного атома. Тоже самое наблюдается и у аналогичныхъ элементовъ кадмія и ртути. На воздухѣ цинкъ не измѣняется, такъ какъ вскорѣ покрывается тонкимъ слоемъ окиси, предохраняющей его отъ дальнѣйшаго окисленія. Цинковая пыль разлагаетъ воду. При нагреваніи на воздухѣ до температуры кипѣнія, цинкъ сгораетъ съ интенсивнымъ свѣтомъ въ окись цинка. Легко растворяется въ разбавленныхъ соляной и сѣрной кислотахъ съ выдѣленіемъ водорода; характерно, что при погруженіи кусочка химически чистаго цинка въ эти кислоты при обыкновенной температурѣ выдѣленія водорода не происходитъ. Если же привести его въ прикосновеніе съ кусочкомъ платиновой проволоки, начинается немедленно выдѣленіе водорода, но не на поверхности цинка, а на платинѣ, съ раствореніемъ цинка. Въ іонахъ реакція выражается уравненіемъ:



Объясняется это явленіе такимъ же образомъ, какъ образованіе сатурнова дерева (203). Цинкъ энергично выдѣляетъ въ растворъ катионы, самъ же получаетъ отрицательные заряды, на счетъ

которыхъ происходитъ разряженіе іоновъ водорода. Разница заклю-
чается въ томъ, что іоны Н разряжаются на платинѣ, а не на
цинкѣ, по это не существенно, такъ какъ при образованіи сатур-
нова дерева осажденіе свинца происходитъ также на поверхности
раньше выдѣленнаго свинца.

Аналогія становится болѣе очевидною при слѣдующемъ видо-
измѣненіи опыта. Если съ одной стороны соединить пластинку изъ
амальгамированнаго цинка проводникомъ съ платиновой пластинкой
и опустить ихъ въ разведенную сѣрную кислоту (рис. 77), водо-
родъ выдѣляется на платиновой пластинкѣ, если же съ другой

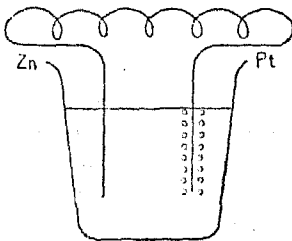


Рис. 77.

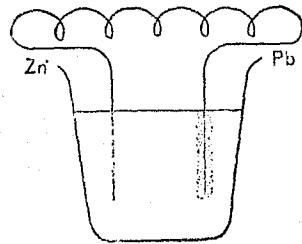


Рис. 78.

стороны соединить амальгамированную цинковую пластинку съ
свинцовой пластинкой и опустить ихъ въ растворъ азотносвинцо-
вой соли (рис. 78), кристаллы свинца осаждаются не на цинкѣ,
но на свинцѣ. Въ обоихъ случаяхъ отрицательные заряды цинка
проходятъ черезъ проволоку на вторую пластинку, на которой и
происходитъ разряженіе іоновъ водорода въ первомъ случаѣ и
іоновъ свинца во второмъ.

Цинкъ находитъ разнообразное примѣненіе. Цинковыми листами
иногда покрываютъ крыши. Для предохраненія отъ ржавчины же-
лѣзо часто покрывается слоемъ цинка (оцинкованное или галь-
ванизированное желѣзо). Кромѣ того цинкъ входитъ въ составъ
многихъ сплавовъ, напр., латуни (242).

Окись цинка ZnO обыкновенно готовится прокаливаніемъ
основной углекислотной соли. При нагрѣваніи она желтѣетъ, при
охлажденіи снова принимаетъ бѣлый цвѣтъ. Примѣняется въ ка-
чествѣ краски, подъ названіемъ цинковыхъ бѣлилъ.

Гидратъ окиси цинка $Zn(OH)_2$ образуется при дѣйствіи
ѣдкихъ щелочей на растворы солей цинка въ видѣ бѣлаго аморф-
наго осадка, растворимаго какъ въ ѣдкихъ щелочахъ, такъ и въ

амміакъ, но по различнымъ реакціямъ. Къ ѣдкимъ щелочамъ гидратъ окиси цинка относится какъ слабая кислота; образуются аніоны ZnO_2^{2-} и катионы $2H^+$, которые со щелочами даютъ соли состава $Zn(OК)_2$ (цинкаты). Съ амміакомъ гидратъ окиси цинка образуетъ комплексные іоны (цинка и амміака) растворимыхъ въ водѣ соединений.

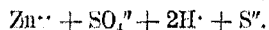
269. Хлористый цинкъ $ZnCl_2$ можетъ быть полученъ нагреваніемъ цинка въ струѣ хлора или же раствореніемъ цинка въ соляной кислотѣ и выпариваніемъ полученнаго раствора. Въ последнемъ случаѣ хлористый цинкъ содержитъ примѣсь основной соли. Хлористый цинкъ плавится при нагреваніи и перегоняется при 686° . Онъ очень гигроскопиченъ, применяется для отнятія воды въ органической химіи, и для консервированія дерева; напр., для предохраненія отъ гніенія желѣзнодорожныя шпалы пропитываются растворомъ хлористаго цинка. При смѣшеніи кубикаго раствора хлористаго цинка съ окисью цинка получается основной хлористый цинкъ $Zn \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ въ видѣ быстро затвердѣвающей массы.

Хлористый цинкъ образуетъ различныя соединенія съ амміакомъ.

Сѣрноцинковая соль $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (цинковый или бѣлый купоросъ) кристаллизуется въ отличныхъ кристаллахъ, изоморфныхъ съ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и т. д. Приготавливается посредствомъ слабого обжиганія цинковой обманки.

Сѣрнистый цинкъ ZnS осаждается сѣроводородомъ изъ растворовъ солей цинка, въ присутствіи уксуснонатріевой соли, прибавляемой для связыванія кислоты, которая выдѣляется при дѣйствіи сѣроводорода на соли цинка. Безъ прибавленія уксуснонатріевой соли сѣроводородъ осаждаетъ цинкъ изъ растворовъ солей его, съ сильными кислотами не нацѣло.

Этимъ соли цинка отличаются отъ солей остальныхъ металловъ той же аналитической группы, напр., солей заліеза желѣза и марганца. Различіе обусловливается меньшей растворимостью сѣрнистаго цинка въ кислотахъ. При пропусканіи сѣроводорода въ растворъ цинка, въ которомъ имѣются іоны Zn и кислоты, образуются новые іоны H и S , т. е. получаемъ:



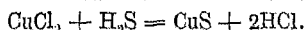
Въ крѣпкомъ растворѣ произведеніе растворимости іоновъ Zn и S быстро достигаетъ предѣльной величины, и происходитъ осажденіе сѣрнистаго цинка ZnS , но не нацѣло, такъ какъ іоны H^+ выдѣляющейся кислоты вскорѣ замедляютъ ионизацію сѣроводорода. Въ присутствіи избытка уксуснонатріевой соли водородные іоны свободной кислоты имѣютъ возможность соеди-

нятся съ анионами уксусной кислоты, вследствие чего концентрація ихъ настолько уменьшается, что почти весь цинкъ осаждается въ видѣ сѣрнистаго цинка. Если же произведеніе растворимости нѣсколько больше, — напр., у сѣрнистаго желѣза и сѣрнистаго марганца, — предѣлъ его не достигается вследствие незначительной іонизаціи сѣрводорода, или другими словами, сѣрнистыя соединенія не осаждаются. По растворимости сѣрнистаго соединенія цинкъ, слѣдовательно, занимаетъ промежуточное положеніе между такими металлами, которые осаждаются сѣрводородомъ изъ слабонислаго раствора, и металлами, которые имъ не осаждаются. Растворимость сѣрнистыхъ соединеній постепенно уменьшается отъ FeS къ ZnS и CuS; переходъ отъ одной аналитической группы къ другой не рѣзкій, но постепенный ⁴⁾.

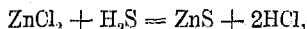
К а д м і й.

270. Кадмій часто встрѣчается въ видѣ примѣси въ цинковыхъ рудахъ; онъ болѣе летучъ, чѣмъ цинкъ, и потому перегоняется раньше цинка при возстановленіи руды. Въ чистомъ видѣ его получаютъ повторной перегонкой, или переводя его въ сѣрнистое соединеніе, нерастворимое въ разведенныхъ кислотахъ (для отдѣленія отъ цинка, сѣрнистое соединеніе котораго въ кислотахъ растворимо). Металлическій кадмій бѣлаго цвѣта, довольно мягокъ, уд.

⁴⁾ Въ аналитической химіи металлы раздѣляются на основаніи различныхъ реакцій на группы, отличныя отъ группъ періодической системы. Однимъ изъ признаковъ этого дѣленія является способность металловъ осаждаться сѣрводородомъ изъ растворовъ ихъ солей. Соли закиси желѣза этой реакціи не даютъ, соли окиси жѣди осаждаются по уравненію:



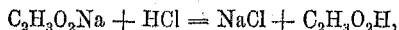
Соли цинка занимаютъ промежуточное положеніе. Въ крѣпкихъ растворахъ часть цинка осаждается по уравненію:



въ слабыхъ растворахъ осажденіе не происходитъ. Образующійся хлористый цинкъ растворимъ въ избыткѣ соляной кислоты по обратной реакціи:



(сѣрнистая жѣдь этой реакціи: $\text{CuS} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$, не даетъ). Прибавляемая при осажденіи цинка уксуснонатріевая соль нейтрализуетъ соляную кислоту:



т. е. вмѣсто соляной кислоты, разложенной на іоны H⁺ и Cl⁻, образуются неіонированная уксусная кислота и поваренная соль, разложенная на іоны Na⁺ и Cl⁻; такимъ образомъ въ растворѣ исчезаютъ іоны H⁺, препятствовашіе полному осажденію цинка въ видѣ сѣрнистаго соединенія ZnS.

вѣса 8,6, плавится при 315° , кипитъ при 770° ; на воздухѣ при обыкновенной температурѣ не измѣняется, при выгрѣваніи сгораетъ съ образованіемъ бурныхъ паровъ окиси кадмія. Трудно растворяется въ разбавленныхъ соляной и сѣрной кислотахъ; легко растворимъ въ разведенной азотной кислотѣ. Молекула кадмія состоитъ въ парообразномъ состояніи изъ одного атома.

Окись кадмія CdO можетъ быть также получена прокаливаніемъ углекадміевой соли или гидрата окиси кадмія въ видѣ бурокраснаго аморфнаго порошка.

Гидратъ окиси кадмія $Cd(OH)_2$ нерастворимъ въ ѣдкомъ кали и ѣдкомъ натрѣ, но растворяется въ амміакѣ съ образованіемъ комплексныхъ іоновъ. Хлористый кадміи $CdCl_2$ кристаллизуется съ 2 молекулами воды; въ противоположность хлористому цинку, водные растворы его при вынариваніи не разлагаются. Сѣрнистый кадміи обладаетъ интенсивножелтымъ цвѣтомъ (примѣняется въ качествѣ краски); нерастворимъ въ разбавленныхъ минеральныхъ кислотахъ. Сѣрнокадміевая соль $CdSO_4$ выдѣляется изъ воднаго раствора обыкновенно въ кристаллахъ состава $3CdSO_4 + 8H_2O$. Получена также соль $CdSO_4 + 7H_2O$, аналогичная по составу солямъ магнія, цинка, закиси желѣза и т. д.

Р т у т ь.

271. Ртуть—единственный металлъ, жидкій при обыкновенной температурѣ; встрѣчается въ природѣ въ видѣ киновари HgS , и въ самородномъ состояніи. Важнѣйшія мѣстороженія ртути находятся въ Испаніи, Идріи, Мексикѣ, Калифорніи, Китаѣ, Японіи, южной Россіи (Бахмутскомъ уѣздѣ) и въ Дагестанской области. Для полученія металлической ртути киноварь обжигается въ пламенныхъ печахъ, и образующіеся сѣрнистый газъ и пары ртути пропускаются въ большія камеры или въ глиняныя трубы особенной формы (алудели), въ которыхъ пары ртути спускаются. Въ продажу ртуть поступаетъ въ желѣзныхъ бутылкахъ.

Продажная ртуть не чиста и содержитъ въ растворенномъ состояніи большія или меньшія количества другихъ металловъ (напр., свинецъ, мѣдь и т. под.). Такая нечистая ртуть пристаётъ къ стеклу и фарфору. Удобный способъ очистки ртути заключается въ пропусканіи ея тонкой струей черезъ большой слой азотной кислоты, уд. вѣса 1.1; на рис. 79 изображенъ примѣняемый для этой цѣли приборъ. Постороннія примѣси нацѣло растворяются въ азотной кислотѣ, ртуть же проходитъ почти не растворяясь и скопляется

въ нижней части прибора. После промыванія водою ртуть сушатъ, и для окончательной очистки перегоняють въ безвоздушномъ пространствѣ. Ограничиваться одной перегонкой въ вакуумѣ, однако, нельзя, такъ какъ въ этихъ условіяхъ перегоняется отчасти и свинецъ.

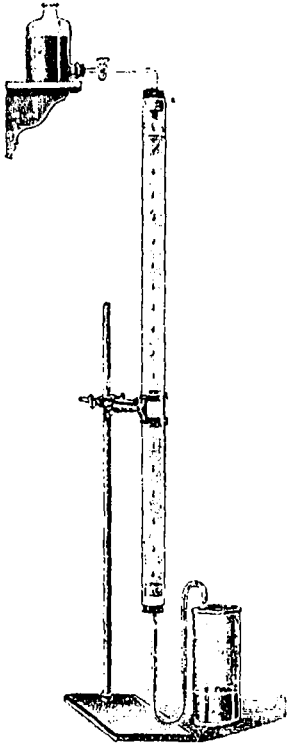


Рис. 79. Очищеніе ртути.

Физическія свойства. Ртуть затвердѣваетъ при -39.4° , кипитъ при 360° ; но уже при обыкновенной температурѣ, особенно подъ уменьшеннымъ давленіемъ, она довольно летуча; если повѣсить золотой листокъ надъ ртутью, онъ въ скоромъ времени бѣлѣетъ. При 0° уд. вѣсъ 13.595; плотность пара ($H = 1$) 99.36; поэтому молекула вѣситъ 198.72. Это число представляетъ собою и атомный вѣсъ ртути, подтверждаемый опредѣленіемъ молекулярнаго вѣса многихъ соединеній ртути и ея теплоемкостью. Такимъ образомъ молекула металлической ртути состоитъ изъ одного атома.

Амальгамы. Многіе металлы обладаютъ свойствомъ растворяться въ ртути или вступать съ нею въ соединенія. Такія растворы или соединенія металловъ со ртутью называются амальгамами. Помимо непосредственнаго соединенія металловъ со ртутью, амальгами иногда получаютъ дѣйствіемъ ртути на растворы солей металловъ; такимъ образомъ получается, напр., амальгама серебра. Нѣкоторые металлы, какъ, напр., олово, растворяются въ ртути съ поглощеніемъ тепла; другіе, напр., калий и натрій, соединяются съ нею съ обильнымъ выдѣленіемъ тепла. При большомъ избыткѣ ртути амальгамы получаютъ жидкія, въ противномъ случаѣ твердыя. Напримѣръ, амальгама натрія дѣлается твердою при содержаніи болѣе 3% натрія.

Долгое время существовало разногласіе, являются ли амальгамы (а также и сплавы металловъ вообще) смѣсями или соединеніями. Для рѣшенія этого вопроса пришлось изучать кривыя затвердѣванія сплавовъ различныхъ паръ металловъ; кромѣ того и микроскопическое изслѣдованіе полупрованныхъ металлическихъ поверхностей, вытравленныхъ слабыми кислотами, показало

въ сплавахъ существованіе различныхъ кристаллизаций. Эти изслѣдованія выяснили, что въ сплавахъ кромѣ смѣсей или соединеній возможенъ и третій случай—образованіе смѣшанныхъ кристалловъ (твердыхъ растворовъ). Последний случай констатируется лучше всего на основаніи кривыхъ затвердѣванія.

Если два данныхъ металла образуютъ смѣшанные кристаллы во всѣхъ пропорціяхъ, эвтектической точки не существуетъ; изъ всѣхъ сплавовъ

этихъ металловъ при затвердѣваніи выделяются кристаллы, составъ которыхъ имѣняется съ измѣненіемъ состава сплава, и кривая между температурами плавленія обоихъ чистыхъ металловъ идетъ равномерно (см. рис. 80, АСВ), между тѣмъ какъ при отсутствіи смѣшанныхъ кристалловъ или соединеній кривая имѣетъ видъ DFE. (237). Если твердый растворъ образуется только въ определенныхъ предѣлахъ, кривая имѣетъ эвтектическую точку, но въ этой точкѣ выделяются кристаллы металла А, насыщенные металломъ В, и кристаллы металла В, насыщенные А, но не чистые кристаллы А и В, какъ въ нормальномъ случаѣ. Подобныя изслѣдованія показали, что въ амальгамахъ

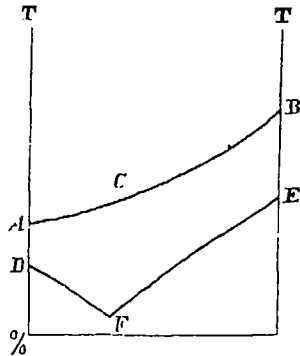


Рис. 80.

кальціи и натрія имѣются определенные соединенія, какъ, напр., Hg_6Na , Hg_7Na . Въ амальгамахъ цинка не имѣется ни соединеній, ни смѣшанныхъ кристалловъ. Последние наблюдаются напримѣръ въ амальгамахъ олова, свинца и кадмія.

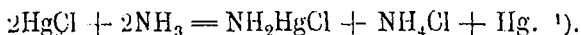
Химическія свойства. При обыкновенной температурѣ ртуть на воздухѣ не измѣняется. При нагреваніи до кипѣнія она соединяется съ кислородомъ воздуха, съ образованіемъ окиси ртути HgO , которая при болѣе высокой температурѣ снова распадается на элементы. Разведенныя соляная и серная кислоты на ртуть при обыкновенной температурѣ не дѣйствуютъ; азотная кислота дѣйствуетъ на нее только въ присутствіи двуокиси азота. Ртуть легко соединяется съ галогенами и съ серой.

Ртуть образуетъ два ряда солей, отвѣчающіе закиси ртути Hg_2O и окиси ртути HgO .

Соединенія закиси ртути.

272. Закись ртути Hg_2O буроваточернаго цвѣта, осаждается ѣдкимъ натромъ изъ раствора солей закиси ртути, разлагается при 100° или на свѣту на окись ртути HgO и металлическую ртуть.

Хлористая ртуть HgCl , каломель, применяется въ медицинѣ, можетъ быть получена мокрымъ путемъ, осажденіемъ соли закиси ртути какимъ либо хлористымъ металломъ, или же сухимъ путемъ, возгонкою смѣси хлорной ртути HgCl_2 съ металлической ртутью. Въ водѣ нерастворима, на свѣту темнѣетъ вслѣдствіе выдѣленія металлической ртути. При обливаніи амміакомъ чернѣетъ, вслѣдствіе образованія смѣси хлористаго меркураммонія NH_2HgCl (274) и металлической ртути въ мелко раздробленномъ состояніи:



Плотность пара хлористой ртути равна 117.6 ($\text{H} = 1$), что отвѣчаетъ молекулярной формулѣ HgCl . Однако, доказано, что при превращеніи въ паръ каломель распадается на HgCl , и Hg , которыя могутъ быть раздѣлены при помощи диффузій и при охлажденіи снова соединяются. Средняя плотность пара 2 объемовъ продуктовъ распада (1 об. $\text{HgCl}_2 = 271$ и 1 об. $\text{Hg} = 200$, всего $471 : 2 = 235.5$) одинаковъ съ плотностью пара молекулы HgCl , молекулярный вѣсъ которой былъ бы равенъ также 235.5; распадѣніе можетъ въ такомъ случаѣ совершаться только по уравненію $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Hg}$, и, слѣдовательно, правильная формула хлористой ртути Hg_2Cl_2 , а не HgCl . — *Бюкеръ* констатировалъ, что такое распадѣніе происходитъ только въ присутствіи слѣдовъ влажности (234); тщательно высушенная хлористая ртуть улетучивается безъ диссоціаціи и даетъ нормальную плотность пара, отвѣчающую формулѣ Hg_2Cl_2 .

Бромистая и іодистая ртуть еще менѣе растворимы, чѣмъ хлористая ртуть. И здѣсь, какъ у серебра, растворимость, съ увеличеніемъ атомнаго вѣса галоида, уменьшается.

Азотнортутная соль закиси ртути (азотнортутистая соль) HgNO_3 получается при дѣйствіи разбавленной азотной кислоты, на холоду, на избытокъ металлической ртути. Водю она разлагается гидrolитически, съ выдѣленіемъ желтой основной соли состава $\text{Hg}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_3 \end{matrix}$; поэтому она растворима безъ разложенія только въ разбавленной азотной кислотѣ. Ионъ закисной ртути, слѣдовательно, обладаетъ слабоосновнымъ характеромъ. При дѣйствіи кислорода воздуха азотнортутная соль закиси ртути въ растворѣ медленно

¹⁾ По другому предположенію реакція идетъ иначе, по уравненію:



т. е. съ образованіемъ $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{Cl}$ (закиснаго соединенія), чернаго цвѣта.

окисляется въ соль окиси ртути; отъ прибавленія небольшого избытка металлической ртути соль окиси обратно восстанавливается въ соль закиси ртути.

Соединенія окиси ртути.

273. Окись ртути HgO , полученная нагреваніемъ металлической ртути или прокаливаніемъ азотнортутной соли окиси ртути, — краснаго цвѣта и кристаллическаго строенія, полученная же осажденіемъ растворовъ солей окиси ртути ѣдкимъ натромъ или ѣдкимъ кали—желтаго цвѣта. Окись ртути при нагреваніи чернѣетъ, при охлажденіи снова дѣлается красною.

Хлорная ртуть $HgCl_2$, сулема, готовится прокаливаніемъ смѣси поваренной соли съ сѣрнортутной солью $HgSO_4$; сулема при этомъ возгоняется, отчего она и получила свое названіе (*sublimieren*). При обыкновенной температурѣ 1 вѣсовая часть хлорной ртути растворяется въ 15 вѣсовыхъ частяхъ воды; въ спиртѣ она легче растворяется. Кислая реакція ея раствора указываетъ на гидролитическое разложеніе въ водномъ растворѣ; отъ прибавленія поваренной соли или хлористаго кали реакція дѣлается нейтральной вслѣдствіе образованія двойной соли состава $HgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$, болѣе растворимой въ водѣ, чѣмъ хлорная ртуть.

Иодная ртуть HgJ_2 выдѣляется въ видѣ желтаго осадка при дѣйствіи іодистаго кали на растворъ соли окиси ртути, но вскорѣ дѣлается красною. При нагреваніи до 150° цвѣтъ іодной ртути измѣняется и она переходитъ въ желтое видоизмѣненіе, при охлажденіи обратно въ красное видоизмѣненіе, что указываетъ на существованіе переходной точки.

Аналогичное измѣненіе цвѣта наблюдается у двойной соли съ іодистой мѣдью, состава $Cu_2J_2 \cdot 2HgJ_2$, красный цвѣтъ которой переходитъ при 100° въ буроватый; при охлажденіи эта двойная соль снова дѣлается красной. Характерно то обстоятельство, что переходъ цвѣта происходитъ одинаково быстро въ обѣ стороны, между тѣмъ какъ въ большинствѣ случаевъ такия превращенія происходятъ медленно. Поэтому было предложено окрашивать этой солью концы вагонныхъ осей, для опредѣленія степени ихъ нагреванія.

Иодная ртуть легко растворяется въ избыткѣ іодистаго кали; прибавляя къ такому раствору ѣдкаго кали, получаютъ такъ называемый реактивъ *Несслера*, служащій для открытія малѣйшихъ слѣдовъ амміака; слѣдуетъ впрочемъ замѣтить, что нѣкоторыя ор-

ганическія азотистыя вещества даютъ съ этимъ реактивомъ почти такое же окрашиваніе, какъ и амміакъ.

Ціанистая ртуть HgCy_2 получается при кипяченіи смѣси окиси ртути и берлинской лазури съ водою (см. ниже). Кристаллизуется въ большихъ, безцвѣтныхъ кристаллахъ.

274. Галоидныя соединенія окиси ртути, въ противоположность другимъ соединеніямъ іона окисной ртути, въ водныхъ растворахъ очень мало разложены на іоны, и даютъ поэтому нѣкоторыя характерныя реакціи. Напр., при дѣйствіи раствора какого либо хлористаго металла на растворъ соли окиси ртути наблюдается значительное выдѣленіе тепла, вслѣдствіе образованія неразложенныхъ на іоны молекулъ HgCl_2 , тогда какъ вообще при смѣшеніи растворовъ солей, выдѣленія тепла, по закону термонейтральности (238,2), не происходитъ. Далѣе, при взбалтываніи окиси ртути съ растворомъ хлористаго, бромистаго или іодистаго калия жидкость получаетъ сильно щелочную реакцію, вслѣдствіе образованія ѣдкаго кали. Это обусловливается съ одной стороны незначительной іонизаціей галоидныхъ соединеній окиси ртути, съ другой стороны—соединеніемъ ихъ съ избыткомъ галоидныхъ щелочныхъ металловъ и образованіемъ щелочныхъ солей очень прочныхъ ртутно-галоидоводородныхъ кислотъ. Прочность такихъ комплексныхъ соединеній увеличивается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса галоида. Такимъ же образомъ объясняется и обратное явленіе: галоидныя соединенія ртути съ трудомъ разлагаются ѣдкими щелочами. Для полного осажденія изъ хлорной ртути окиси ртути необходимо брать большой избытокъ ѣдкаго кали, іодная же и ціанистая ртуть ѣдкимъ кали вовсе не разлагаются. Ціанистая ртуть настолько мало іонирована, что ея электропроводность съ трудомъ только можетъ быть измѣрена; поэтому она не даетъ и обычныхъ реакцій на ртуть, за исключеніемъ образованія нерастворимой сѣрнистой ртути. Ціанистая ртуть можетъ служить примѣромъ соединенія, не дѣятельнаго вслѣдствіе отсутствія іонизаціи; этимъ объясняется и способъ полученія ея изъ окиси ртути и берлинской лазури. Іоны ртути и ціана, имѣющіеся въ растворѣ въ самыхъ незначительныхъ количествахъ, соединяются между собою съ образованіемъ неразложеной на іоны ціанистой ртути HgCy_2 ; по мѣрѣ ихъ соединенія въ растворъ переходятъ новые іоны, пока въ результатъ вся ртуть и весь ціанъ не превратятся въ ціанистую ртуть, и отъ берлинской лазури останется окись желѣза Fe_2O_3 .

Галогидные соединения окиси ртути (въ особенности сулема) применяются въ качествѣ очень сильныхъ антисептическихъ средствъ. Характерно, что антисептическое дѣйствіе ихъ усиливается съ увеличеніемъ ионизаціи. Сулема представляетъ собою болѣе сильное антисептическое средство, чѣмъ цинистая ртуть. Ионизація сулемы уменьшается отъ прибавленія хлористыхъ металловъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ понижается и ея дезинфекціонное дѣйствіе.

Если же къ сулемовымъ лепешкамъ тѣмъ не менѣе прибавляется поваренная соль, то это дѣлается съ одной стороны для ускоренія растворенія сулемы, съ другой стороны для большей прочности получаемыхъ растворовъ, особенно при раствореніи въ колодезной водѣ.

Азотнортутная соль окиси ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ очень легко превращается въ основныя соли; при разбавленіи ея раствора въ азотной кислотѣ водою осаждается основная соль состава $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, при кипяченіи съ водою разлагающаяся съ образованіемъ окиси ртути. Слѣдовательно, двуатомный іонъ ртути также имѣетъ лишь слабо выраженные основныя свойства.

Сѣрниортутная соль окиси ртути въ водѣ не растворяется, но превращается въ основную соль. При дѣйствіи избытка воды получается основная соль желтаго цвѣта, состава $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$. Со щелочными солями сѣрной кислоты сѣрниортутная соль образуетъ двойныя соли, напр., $\text{HgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, изоморфныя съ двойными солями магнія, закиси желѣза и т. д.

Сѣрнистая ртуть HgS выдѣляется въ видѣ чернаго осадка изъ растворовъ солей окиси ртути при дѣйствіи сѣрводорода; при нагреваніи безъ доступа воздуха она возгорается въ видѣ темно-красныхъ кристалловъ, сходныхъ съ природной киноварью, и применяется въ качествѣ красной краски (вермильонъ).

Этотъ переходъ черной сѣрнистой ртути въ красную наблюдается также при дѣйствіи на аморфное черное сѣрнистое соединеніе растворовъ сѣристыхъ соединений щелочныхъ металловъ, въ которыхъ черное видоизмѣненіе болѣе растворимо чѣмъ красное. Черезъ нѣкоторое время въ черной массѣ появляются красныя постепенно увеличивающіяся точки, и въ результатѣ черное видоизмѣненіе надѣло переходитъ въ красное.

Обзоръ группы.

275. И въ этой группѣ наблюдается постепенное измѣненіе физическихъ свойствъ элементовъ съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, какъ видно изъ слѣдующей таблицы:

	Be	Mg	Zn	Cd	Hg
Атомный вѣсъ . . .	9.1	24.36	65.4	112.4	200.0
Удельный вѣсъ . . .	1.64	1.75	6.9	8.6	13.6
Темпер. плавленія . .	выше 900°	выше 700°	412°	320°	—39.4°
Темпер. кипѣнія . . .	—	выше Zn	950°	720°	360°
Число атомовъ въ мо- лекулахъ	—	—	1	1	1

Всѣ элементы этой группы двухэквивалентны, за исключеніемъ ртути, которая можетъ быть двухэквивалентною и одноэквивалентною.

Соли сѣрной кислоты образуютъ съ сѣрнощелочными солями двойныя соли общаго типа $R''SO_4R_2'SO_4 \cdot 6H_2O$ ($R' = K, Na, NH_4$); только двойная соль бериллія кристаллизуется съ 3 молекулами воды.

Гидраты окисей металловъ этой группы растворимы въ амміакѣ съ образованіемъ комплексныхъ іоновъ, или образуютъ нерастворимыя металлоамміачныя соединенія (Hg).

Среднія соли легко переходятъ въ основныя, въ особенности соли ртути; у кадмія, впрочемъ, это свойство наблюдается въ слабой степени.

Галоидныя соединенія трехъ болѣе сходныхъ металловъ Zn, Cd и Hg въ водныхъ растворахъ мало іонированы; электролитическая диссоціація ихъ уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса, и почти отсутствуетъ у галоидныхъ соединеній ртути.

Электрохимія.

276. Въ началѣ девятнадцатаго столѣтія, когда Дэви при помощи электрическаго тока получилъ щелочные металлы (223 и 227), была уже констатирована связь между электрическими и химическими явленіями. Берцелиусъ находилъ даже возможнымъ отождествлять химическое средство съ электрическими явленіями, исходя изъ предположенія, что атомы заряжены различнымъ электричествомъ, и поэтому могутъ притягиваться или отталкиваться. Наконецъ, гальваническимъ элементомъ уже издавна пользовались для превращенія химической энергіи въ электрическую. Однако, лишь въ 1889 году Нернстомъ было дано вполне удовлетворительное, теоретическое объясненіе связи между химическими и электриче-

скими явлениями, способствовавшее разъясненію хода многихъ химическихъ превращеній.

Основой этой теоріи является понятіе объ электролитической упругости растворенія, о которой уже нѣсколько разъ упоминалось выше (203, 268). Если какой либо металлъ находится въ соприкосновеніи съ воднымъ растворомъ одной изъ его солей, между ними образуется извѣстная разность потенциаловъ. Это явленіе *Нернста* объясняетъ слѣдующимъ образомъ. Подобно тому, какъ жидкость съ поверхности испаряется до тѣхъ поръ, пока давленіе пара въ окружающей средѣ не сравняется съ упругостью пара жидкости, точно также (по аналогіи процессовъ испаренія и растворенія) соль растворяется въ водѣ до тѣхъ поръ, пока осмотическое давленіе раствора не будетъ находиться въ равновѣсіи съ упругостью растворенія данной соли. По *Нернсту* каждый металлъ обладаетъ свойствомъ выдѣлять свои атомы въ растворъ въ видѣ іоновъ съ энергіей, различной для различныхъ металловъ и зависящей отъ ихъ химической природы. Это свойство металловъ, названное имъ упругостью растворенія, проявляется во всѣхъ случаяхъ, когда металлъ погруженъ въ электролитъ, и притомъ тѣмъ энергичнѣе, чѣмъ меньше имѣется въ растворѣ катионовъ этого металла. Въ общемъ, количество катионовъ, выдѣляемыхъ металломъ въ растворъ, какъ показываетъ опытъ, настолько мало, что ихъ нельзя открыть въ растворахъ обычными химическими приемами, но не вслѣдствіе того, что упругость растворенія металловъ слишкомъ мала; напротивъ, для нѣкоторыхъ металловъ она очень велика. Несмотря на значительную упругость растворенія, весьма быстро наступаетъ состояніе равновѣсія, даже при небольшомъ числѣ выдѣленныхъ іоновъ вслѣдствіе очень значительнаго ихъ электрическаго заряда, причемъ заряженный отрицательно металлъ соединяется съ положительными іонами раствора съ такой энергіей, что тотчасъ же наступаетъ равновѣсіе, обусловленное тѣмъ, что количество іоновъ, выдѣляемыхъ металломъ съ одной стороны и количество іоновъ, осаждаемыхъ изъ раствора на металлъ, съ другой стороны, дѣлаются равными.

Если P выражаетъ упругость растворенія металла, и p — осмотическое давленіе катионовъ въ растворѣ, возможны слѣдующіе 3 случая:

1) $P > p$. Въ такомъ случаѣ металлъ реагируетъ, какъ соль, прибавленная къ ненасыщенному раствору; онъ выдѣляетъ катионы

въ растворѣ электролита, заряжающійся положительно, тогда какъ металлъ заряжается отрицательно, по насколько бы P ни превышало p , количество выдѣленныхъ въ растворѣ катионовъ не можетъ быть значительно, такъ какъ въ скоромъ времени наступаетъ равновѣсiе, причемъ заряженный отрицательно металлъ притягиваетъ положительныя іоны, и количество іоновъ, осаждаемыхъ на металлѣ, дѣлается равнымъ количеству выдѣляемыхъ металломъ іоновъ. Если же отводить свободное, положительное и отрицательное электричество, развивающееся въ электролитѣ и на металлѣ при помощи проволоки, металлъ продолжаетъ выдѣлять катионы, пока величина p не сдѣлается равной P .

2) $P = p$; въ этомъ случаѣ разности потенциаловъ образоваться не можетъ.

3) $P < p$. Въ этомъ случаѣ металлъ представляетъ аналогію съ солью, введенной въ ея пересыщенный растворъ. Катионы осаждаются на металлѣ и заряжаютъ его положительно, вслѣдствіе чего электролитъ получаетъ отрицательный зарядъ. И здѣсь быстро наступаетъ равновѣсiе, причемъ отрицательно заряженный электролитъ имѣетъ стремленіе растворять положительныя іоны металла.

Соотношеніе между разностью потенциаловъ E и величинами P и p по *Нернсту* опредѣляется уравненіемъ:

$$E = \frac{RT}{n} \lg \frac{P}{p}, \dots \dots \dots (1)$$

въ которомъ R — газовая константа, T — абсолютная температура, n — атомность іоновъ металла, и \lg — натуральный логарифмъ.

Если въ это уравненіе вставить вмѣсто R величину, вычисленную въ **34**, E получается не въ вольтахъ, такъ какъ электрическія величины измѣряются другими единицами. При соответственномъ перечисленіи R получается равнымъ 0.860×10^{-4} . Наконецъ, для перечисленія на обыкновенныя бригговы логарифмы, данное выраженіе слѣдуетъ умножить еще на 2.3025; въ такомъ случаѣ величина E въ вольтахъ получаетъ слѣдующее значеніе:

$$E = \frac{0.860 \times 10^{-4} \times 2.3025 \cdot T}{n} \log \frac{P}{p}, \text{ или}$$

$$E = 10^{-4} \times \frac{2T}{n} \log \frac{P}{p}.$$

Это уравненіе показываетъ, что E возрастаетъ въ арифметической прогрессіи, при уменьшеніи p — въ геометрической про-

грессии. Если, напр., концентрация ионов уменьшается в 10 раз, E увеличивается только на $\frac{2T}{n} \cdot 10^{-4}$ вольт, т. е. разность потенциалов изменяется очень мало даже при довольно значительном изменении концентрации электролита.

Комбинация двух различных металлов с растворами их солей дает элемент типа элемента *Даниэля* (мёдъ в растворе мёднаго купороса, цинкъ в растворе цинковаго купороса, разделенные пористой перегородкой); электровозбудительная сила такого элемента определяется разностью обихъ величинъ E , т. е.

$$E = \frac{RT}{n} \left(1 \frac{P_1}{P_1} - 1 \frac{P_2}{P_2} \right) \dots \dots \dots (2)$$

при одинаковой атомности обихъ металловъ, равной n .

Наряду с разностью потенциалов между металломъ и растворомъ у такого элемента с замкнутой цепью являются разности потенциалов между обими жидкостями и между обими металлами. Разности эти, однако, какъ показываютъ опытъ, очень невелики, а потому могутъ быть оставлены безъ вниманія.

Величина E , помимо упругости растворенія P_1 и P_2 , зависитъ, слѣдовательно, отъ величины осмотического давления p_1 и p_2 ионовъ металла; если p_2 сдѣлать очень малымъ, такъ что $1 \frac{P_1}{P_1} < 1 \frac{P_2}{P_2}$, величина E получается отрицательная, т. е. токъ долженъ изменить направленіе. Это можно доказать слѣдующимъ образомъ.

Въ элементѣ *Даниэля*, въ которомъ осмотическое давление ионовъ цинка (p_1) обыкновенно мало отличается отъ осмотического давления ионовъ мёди (p_2), токъ идетъ отъ мёди черезъ соединительную проволоку къ цинку, такъ какъ упругость растворенія P_1 цинка значительно больше упругости растворенія мёди P_2 (см. ниже). Концентрацію ионовъ мёди можно, однако, уменьшить на нѣсколько степеней числа 10, прибавляя къ раствору мёднаго купороса цианистаго калия, такъ какъ при этомъ образуется очень мало ионированный комплексъ $(Cu_2Cy_4)''$ (243). И, дѣйствительно, отъ прибавленія цианистаго калия направленіе тока изменяется, между тѣмъ какъ осажденіе мёди ѣдкимъ кали, или сѣрнистымъ аммоніемъ не понижаютъ концентрацію ионовъ мёди въ достаточной степени для полученія этого результата.

Уравненіе (2) можно написать въ слѣдующемъ видѣ:

$$E = \frac{RT}{n} \left(1 \frac{P_1}{P_2} - 1 \frac{p_1}{p_2} \right).$$

При $p_2 = p_1$, послѣдній членъ уравненія дѣлается равнымъ 0. Отсюда видно, что электровозбудительная сила элемента, по типу элемента *Даніэля*, опредѣляется главнымъ образомъ отношеніемъ упругостей растворенія обоихъ металловъ. Поэтому гальваническій элементъ можно разсматривать какъ машину, приводимую въ дѣйствіе электролитической упругостью растворенія металловъ.

Благодаря установленію понятія объ упругости растворенія и вытекающимъ изъ него выводамъ, получилось болѣе ясное представленіе о химическихъ процессахъ въ гальваническихъ элементахъ и объ образованіи въ нихъ тока.

Гальваническіе элементы можно раздѣлить на обратимые и не-обратимые. Элементъ *Даніэля* принадлежитъ къ числу обратимыхъ элементовъ; образованіе тока обусловливается въ немъ тѣмъ, что упругость {растворенія цинка больше упругости растворенія мѣди; цинкъ выдѣляетъ положительные іоны въ растворъ сѣрно-цинковой соли, и самъ заряжается отрицательно; съ другой стороны іоны мѣди, превращаясь въ атомы, осаждаются на мѣдной пластинкѣ и отдаютъ мѣди свои положительные заряды, дѣлая ее положительнымъ полюсомъ. Съ химической точки зрѣнія реакція сводится къ одновременному растворенію цинка и осажденію мѣди:



или въ іонахъ:



Если черезъ элементъ *Даніэля* пропускать токъ въ обратномъ направленіи, то съ мѣдной пластинки происходитъ выдѣленіе іоновъ въ растворъ, получающій положительный зарядъ, іоны же цинка осаждаются на цинковой пластинкѣ, такъ какъ этотъ обратный токъ заряжаетъ цинкъ отрицательно, и заставляеть его такимъ образомъ притягивать іоны цинка изъ раствора. Поэтому пропусканіемъ тока въ обратномъ направленіи черезъ элементъ, можно возвратить его въ первоначальное состояніе; отсюда и названіе обратимыхъ элементовъ. Однимъ изъ главныхъ видовъ обратимыхъ эле-

ментовъ являются аккумуляторы ¹⁾ (рис. 81). Аккумуляторъ состоитъ изъ стекляннаго сосуда, со свинцовыми пластинками, погруженными въ разбавленную сѣрную кислоту.

Пластинки эти попеременно покрыты слоемъ перекиси свинца PbO_2 (положительные полюсы) и слоемъ сѣрно-свинцовой соли $PbSO_4$ (отрицательные полюсы). Всѣ положительные пластинки соединены между собой, точно также и всѣ отрицательныя. Изъ нѣсколькихъ подобныхъ аккумуляторовъ составляются батареи соединеніемъ положительныхъ полюсовъ одного аккумулятора послѣдовательно съ отрицательными полюсами другого.

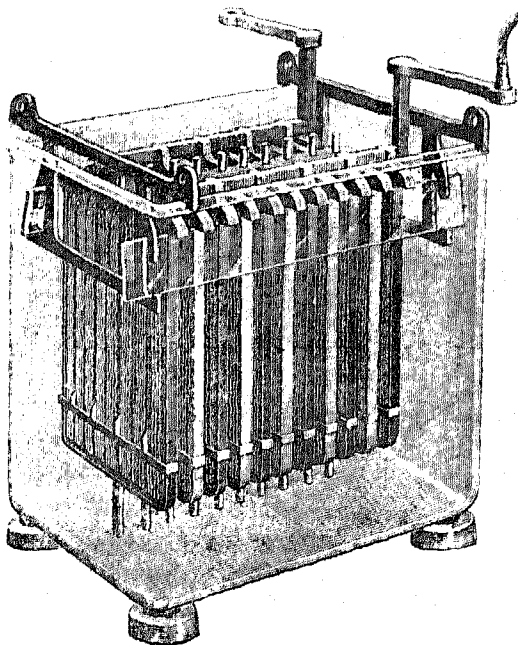


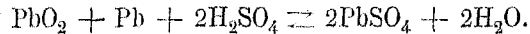
Рис. 81. Аккумуляторъ.

При пропусканіи тока черезъ батарею отъ пластинокъ съ перекисью свинца черезъ сѣрную кислоту къ пластинкамъ съ сѣрно-свинцовой солью, на положительныхъ пластинкахъ происходитъ увеличеніе слоя перекиси свинца PbO_2 , тогда какъ на вторыхъ (катодныхъ) пластинкахъ сѣрно-свинцовая соль $PbSO_4$ восстанавливается въ губчатую массу металлическаго свинца. Въ этомъ заключается заряденіе аккумуляторовъ. Если теперь соединить полюсы аккумулятора посредствомъ проволоки, происходитъ обратный процессъ; перекись свинца восстанавливается, между тѣмъ какъ губчатый металлическій свинецъ на противоположныхъ пластинкахъ окисляется въ сѣрно-свинцовую соль. При разряденіи аккумулятора положительнымъ полюсомъ является пластинка со слоемъ перекиси свинца, отрицательнымъ пластинка съ сѣрно-свинцовой солью.

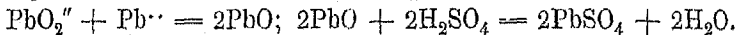
¹⁾ Аккумуляторы въ отличіе отъ обыкновенныхъ или первичныхъ элементовъ называютъ иногда вторичными элементами. Пер.

Для усиленія дѣйствія аккумуляторы подвергаются повторному заряжанію и разряжанію, вследствие чего слой перекиси свинца утолщается, слой свинца на противоположныхъ пластинкахъ дѣлается рыхлѣе, и дѣйствіе сѣрной кислоты становится интенсивнѣе.

Химическія реакціи въ аккумуляторѣ выражаются уравненіемъ:



Образованіе тока въ аккумуляторѣ объясняется различно. Одно изъ объясненій сводится къ слѣдующему. Перекись свинца на анодной пластинкѣ обладаетъ извѣстной упругостью растворенія и переходитъ въ растворъ въ видѣ іона съ отрицательнымъ зарядомъ PbO_2'' , причеиъ, конечно, сама пластинка принимаетъ соответственный положительный зарядъ. Этотъ двуатомный аніонъ PbO_2'' встрѣчаетъ у катодной пластинки іоны $\text{Pb}^{\cdot\cdot}$ съ положительнымъ зарядомъ, переходящіе въ растворъ съ заряжаніемъ самой пластинки отрицательнымъ зарядомъ. Оба вида іоновъ соединяются между собою съ образованіемъ нейтральныхъ молекулъ окиси свинца PbO , образующихъ съ сѣрной кислотой сѣрносвинцовую соль, т. е.



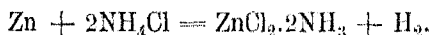
Другое объясненіе сводится къ тому, что въ кислой жидкости имѣется *сѣрносвинцовая соль* состава $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, съ четырехвалентнымъ свинцомъ. *Эльбсомъ* было, дѣйствительно, выдѣлено такое соединеніе. Четырехатомные іоны свинца отдаютъ два заряда пластинкѣ съ перекисью свинца, которая при этомъ заряжается положительно, съ переходомъ этихъ четырехатомныхъ іоновъ въ двухатомные. Съ другой стороны свинцовая пластинка выдѣляетъ положительные іоны свинца въ растворъ, и сама заряжается отрицательно. Двухатомные іоны свинца соединяются съ іонами SO_4'' съ образованіемъ сѣрносвинцовой соли. Сѣрносвинцовая соль перекиси, расходуемая при дѣйствіи аккумулятора, вновь образуется при дѣйствіи сѣрной кислоты на перекись свинца.

Къ необратимымъ элементамъ принадлежатъ элементы *Бунзена* и *Лекланше*. Токъ, пропускаемый черезъ нихъ въ обратномъ направленіи, не приводитъ ихъ въ первоначальное состояніе. Для этихъ элементовъ данная выше формула для вычисленія электровозбудительной силы E не примѣнима. Тѣмъ не менѣе къ этимъ элементамъ можно примѣнить общіе принципы теоріи упругости растворенія, для объясненія образованія въ нихъ тока.

Элементъ *Бунзена* состоитъ, какъ извѣстно, изъ амальгамированной цинковой пластинки въ сѣрной кислотѣ и угольнаго ци-

линдра въ азотной или хромовой кислотѣ. Выдѣленіе водорода дѣйствіемъ сѣрной кислоты на цинкъ, съ электрохимической точки зрѣнія, объясняется тѣмъ, что іоны водорода кислоты отдають свои заряды атомамъ цинка, съ выдѣленіемъ водорода въ видѣ незаряженныхъ молекулъ. Въ элементѣ *Бунзена* іоны водорода теряють свои положительные заряды у угольнаго цилиндра, возстановляя при этомъ азотную или хромовую кислоту. Съ другой стороны цинковая пластинка, по мѣрѣ исчезновенія іоновъ водорода, выдѣляетъ заряженные положительно іоны цинка въ растворъ, получая въ свою очередь отрицательные заряды.

Элементъ *Лекаманье* состоитъ изъ цинковой пластинки и изъ пористаго глинянаго цилиндра, содержащаго перекись марганца и угольный стержень въ качествѣ полюса. Пластинка и цилиндръ находятся въ крѣпкомъ растворѣ нашатыря. При образованіи тока и замыканіи элемента, цинкъ переходитъ въ растворъ, по уравненію:



Іоны водорода разряжаются у угольнаго стержня и возстановляютъ перекись марганца. Въ этомъ случаѣ уголь также является положительнымъ полюсомъ, цинкъ—отрицательнымъ.

277. Подобно тому, какъ въ гальваническихъ элементахъ химическая энергія превращается въ электрическую, можно сказать, что и вообще реакціи между іонами, при соответственной постановкѣ опыта, могутъ возбуждать электрической токъ. Приводимъ нѣсколько примѣровъ въ подтвержденіе сказаннаго.

Для подобныхъ опытовъ можно пользоваться описаннымъ *Люнке* приборомъ, состоящимъ изъ двухъ стеклянныхъ сосудовъ Z_1 и Z_2 (рис. 82), сообщающихся между собою при помощи широкой сифонной трубки H съ платиновыми электродами k_1 и k_2 , въ нижней части. Проводники A и K соединены съ гальваноскопомъ.

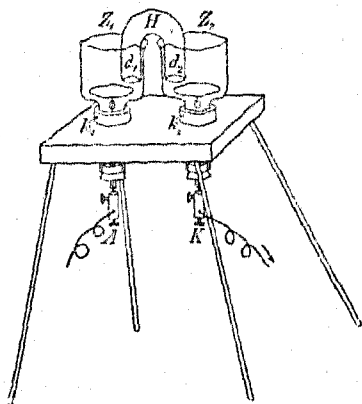
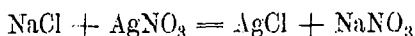


Рис. 82. Приборъ Люнке.

Для того, чтобы показать, что при окисленіи хлористаго олова въ хлорное олово можетъ быть получена электрическая энергія,

въ сосудъ Z_1 наливаютъ подкисленный растворъ хлористаго олова (11.2 : 100), въ Z_2 —подкисленный нормальный растворъ поваренной соли. Соединительная трубка наполняется тѣмъ же растворомъ поваренной соли. Если при помощи пипетки прибавить къ раствору поваренной соли, около электрода k_2 нѣсколько капель хлорной воды, раствора хлорнаго золота или раствора хлорной ртути, гальваноскопъ показываетъ прохожденіе тока по соединительной проволокъ по направленію отъ K къ A . Двухатомный іонъ Sn^{++} , для перехода въ четырехатомный іонъ Sn^{++++} , долженъ принять два новыхъ положительныхъ заряда, и вмѣстѣ съ тѣмъ въ растворъ должны быть введены два іона хлора. Прибавляемый хлорная ртуть или хлорное золото даютъ непосредственно эти требуемые іоны хлора, іоны же Hg или Au осаждаются на k_2 , отдавая свои положительные заряды, которые проходятъ черезъ соединительную проволоку къ электроду k_1 , и составляютъ дополнительные заряды для іоновъ Sn^{++} . Прибавляемый свободный хлоръ также разлагается на іоны, причемъ положительные заряды черезъ k_2 и соединительную проволоку идутъ въ k_1 и переводятъ здѣсь двухатомные іоны Sn^{++} въ четырехатомные іоны Sn^{++++} .

Для того, чтобы осажденіе хлористаго серебра по уравненію:



развило электровозбудительную силу, на платиновые электроды описаннаго прибора помѣщаютъ полированные серебряныя пластинки, наполняютъ Z_1 растворомъ поваренной соли, Z_2 и соединительную трубку—эквимолекулярнымъ растворомъ азотнонатріевой соли. Если на электродъ k_2 (въ растворѣ селитры) помѣститъ кристалликъ азотносеребряной соли, получается токъ. До введенія кристалла азотносеребряной соли обѣ серебряныя пластинки, благодаря упругости растворенія, выдѣляютъ въ растворъ одинаковыя количества іоновъ Ag , и вскорѣ наступаетъ состояніе равновѣсія (276). При внесеніи кристалла азотносеребряной соли вокругъ электрода k_2 , образуется концентрированный растворъ соли серебра, въ которомъ осмотическое давленіе іоновъ Ag значительно превышаетъ упругость растворенія металла. Вслѣдствіе этого въ k_2 осаждаются іоны Ag и заряжаютъ этотъ электродъ положительно; зарядъ черезъ соединительную проволоку переходитъ въ k_1 и поэтому здѣсь начинается болѣе обильное выдѣленіе іоновъ серебра въ растворъ поваренной соли; но затѣмъ концентрація ихъ достигаетъ

предѣльной величины для произведенія растворимости хлористаго серебра, которое и осаждается въ Z_1 на серебряной пластинкѣ.

Возможность полученія электрической энергіи при нейтрализованіи сѣрной кислоты доказывается при помощи того же прибора. Для этого Z_2 наполняютъ $1/2$ -нормальнымъ растворомъ сѣрной кислоты, Z_1 и соединительную трубку $1/2$ -нормальнымъ растворомъ сѣрнокалиевой соли. Если затѣмъ на платиновую пластинку электрода k_1 помѣстить пластинку палладія, электролитически насыщенную водородомъ, величиною около 4 квадр. сант., и прикоснуться къ ней на короткое время палочкой ѣдкаго кали, то на платиновой пластинкѣ другого электрода (k_2) выдѣляются пузырьки водорода и стрѣлка гальваноскопа показываетъ сильный токъ, идущій отъ k_2 . Водородъ палладіевой пластинки выдѣляетъ въ растворъ положительные іоны, которые немедленно соединяются съ іонами ОН (продуктомъ электролитическаго разложенія КОН), съ образованіемъ электролитически нейтральныхъ молекулъ воды; вслѣдствіе выдѣленія этихъ положительныхъ іоновъ k_1 принимаетъ отрицательный зарядъ, проходящій по соединительной проволоцѣ въ k_2 ; здѣсь іоны водорода сѣрной кислоты, окружающей этотъ электродъ, теряютъ свои заряды, нейтрализуемые приносимыми въ k_2 отрицательными зарядами, и происходитъ выдѣленіе водорода въ свободномъ состояніи.

Химическая энергія соединенія хлора (или кислорода) съ водородомъ также можетъ быть превращена въ электрическую. Для этого въ разведенную сѣрную кислоту ставятъ нижними концами двѣ стеклянныя трубки, сверху запаянныя, изъ которыхъ одна наполнена водородомъ, вторая хлоромъ (или кислородомъ). Въ верхней части обѣихъ трубокъ вставлены платиновыя проволоки, достигающія до сѣрной кислоты. Если соединить электроды проволокой, по ней проходитъ сильный токъ, такъ какъ газы, поглощенные на платиновыхъ электродахъ, выдѣляютъ іоны въ окружающую среду; электродъ въ водородѣ заряжается отрицательно, электродъ въ хлорѣ—положительно. Выдѣленные іоны Н и Сl растворяются въ сѣрной кислотѣ. Приборъ этотъ называется газовой батареей Грове и былъ извѣстенъ гораздо раньше, чѣмъ были объяснены наблюдаемыя въ немъ явленія.

Въ заключеніе приведемъ еще одинъ примѣръ образованія тока въ томъ случаѣ, когда іоны теряютъ часть своего заряда. Если въ верхнюю часть раствора поваренной соли помѣстить желѣзную

пластинку, въ нижнюю часть платиновую пластинку и соединить пластинки проволокою съ электроскопомъ, тока не образуется. Но если платиновую пластинку привести въ прикосновеніе съ іонами окиснаго желѣза, бросивъ въ сосудъ кусочекъ хлорнаго желѣза, тотчасъ же получается токъ, вслѣдствіе того, что іоны окиснаго желѣза отдають черезъ проволоку $\frac{1}{3}$ своего (положительнаго) заряда желѣзной пластинкѣ, которая благодаря этому начинаетъ непрерывно выдѣлять въ растворъ іоны закиснаго желѣза, до тѣхъ поръ, пока все количество хлорнаго желѣза не будетъ возстановлено ими въ хлористое желѣзо.

Для всѣхъ этихъ случаевъ образованія тока характерно то, что входяція въ реакцію вещества должны быть отдѣлены одно отъ другого. При окисленіи хлористаго олова сѣлема водится не въ тотъ сосудъ, въ которомъ находится хлористое олово, но во второй сосудъ; при осажденіи хлористаго серебра азотносеребряную соль вносятъ не въ растворъ поваренной соли, но въ растворъ азотнатріевой соли и т. д. Реакція наступаетъ вообще только вслѣдствіе того, что іоны передають свой зарядъ нацѣлю или отчасти по соединительной проволокѣ къ другому электроду, у котораго атомы переходятъ въ состояніе іоновъ, или имѣющіеся уже іоны увеличиваютъ свою эквивалентность, или же, наконецъ, іоны разныхъ знаковъ, взаимно нейтрализуясь, переходятъ въ состояніе атомовъ.

Коль скоро химическія реакціи при соотвѣтствующей постановкѣ опыта могутъ давать электрическій токъ, то и наоборотъ, образованіе тока можетъ служить доказательствомъ существованія химической реакціи. *Когенъ* воспользовался этимъ для опредѣленія переходныхъ температуръ для нѣкоторыхъ солей, содержащихъ кристаллизационную воду, и для нѣкоторыхъ другихъ системъ. Возьмемъ для примѣра какую нибудь соль, теряющую при опредѣленной температурѣ кристаллизационную воду, напр., сѣрнанатріевую соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; температура 33° составляетъ переходную точку, при которой безводная соль можетъ оставаться безъ измѣненія. Въ неустойчивомъ состояніи безводная соль способна существовать еще при температурѣ на нѣсколько градусовъ ниже 33° , водная соль при температурѣ на нѣсколько градусовъ выше 33° , совмѣстно съ насыщеннымъ растворомъ. Такъ какъ эти растворы находятся въ прикосновеніи съ различными твердыми фазами ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или Na_2SO_4), они имѣють различную концентрацію; при переходной

же температурѣ обѣ твердыя фазы находятся въ равновѣсїи съ тѣмъ же растворомъ, т. е. концентрации дѣлаются тождественными. Электрическій способъ опредѣленія переходной точки сводится къ утилизациі разности концентрацій растворовъ, при обѣихъ твердыхъ фазахъ, для образованія тока.

Достигается это слѣдующимъ образомъ: въ двухъ цилиндрахъ *A* и *B* налита по небольшому количеству ртути (рис. 83). Въ нижней части цилиндровъ вставлены платиновые электроды, соединенные между собою при помощи проволоки. Ртуть покрыта слоемъ нерастворимой сѣрнистой соли закиси ртути. Надъ этой солью въ цилиндрѣ *A* помещается густая смѣсь $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды, въ цилиндрѣ *B* такая же смѣсь Na_2SO_4 и воды. Ниже точки перехода растворъ въ *B* находится въ состояніи неустойчиваго равновѣсія и концентрированнѣе, чѣмъ растворъ въ *A*, находящійся въ состояніи устойчиваго равновѣсія. Вслѣдствіе этого іоны натрія диффундируютъ черезъ сифонную трубку изъ концентрированнаго раствора (въ *B*) въ болѣе слабый растворъ (въ *A*) и одновременно въ *B* эквивалентное количество іоновъ SO_4 соединяется со ртутью съ образованіемъ сѣрнистой соли закиси ртути, отдавая свой отрицательный зарядъ избытку ртути. Въ результатѣ получается электрическій токъ, идущій по соединительной проволоцѣ отъ менѣе концентрированнаго раствора къ болѣе концентрированному. Направление и интенсивность тока опредѣляются при помощи включеннаго въ дѣль гальванометра.

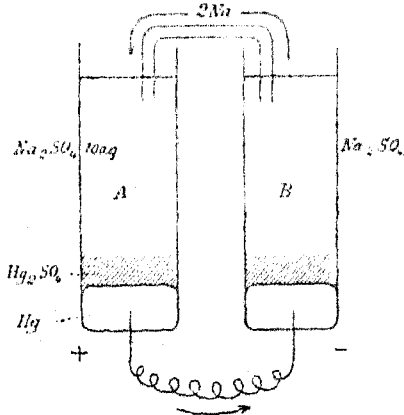


Рис. 83. Переходный элементъ.

При постепенномъ нагреваніи всего прибора, разность концентраціи въ *A* и *B* уменьшается и притомъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ болѣе температура приближается къ точкѣ перехода, при которой концентрации въ обѣихъ цилиндрахъ дѣлаются равными. Сила тока поэтому постепенно уменьшается и въ точкѣ перехода она дѣлается равной нулю. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры, растворъ въ *A* переходитъ въ состояніе неустойчиваго равновѣсія

и при дальнѣйшемъ нагреваніи температура приближается къ точкѣ перехода, при которой концентрации въ обѣихъ цилиндрахъ дѣлаются равными. Сила тока поэтому постепенно уменьшается и въ точкѣ перехода она дѣлается равной нулю. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры, растворъ въ *A* переходитъ въ состояніе неустойчиваго равновѣсія

и дѣлается болѣе концентрированнымъ, чѣмъ растворъ въ B , находящійся въ состояніи устойчиваго равновѣсія; вслѣдствіе этого направление тока мѣняется. По этому способу можно съ большой точностью опредѣлять переходныя точки.

278. Какъ уже было указано въ 276, электровозбудительная сила, получаемая при химическихъ превращеніяхъ, въ значительной степени зависитъ отъ упругости растворенія металловъ; весьма важно поэтому опредѣлить ея величину, для чего можно воспользоваться даннымъ выше уравненіемъ:

$$E = 10^{-4} \cdot \frac{2T}{n} \log \frac{P}{p},$$

въ которомъ величина E представляетъ собою разность потенциаловъ между металломъ и воднымъ растворомъ одной изъ его солей, и можетъ быть опредѣлена опытнымъ путемъ; остальные величины въ уравненіи извѣстны, за исключеніемъ P , которая такимъ образомъ и можетъ быть вычислена.

Для поясненія остановимся на слѣдующемъ примѣрѣ:

Разность потенциаловъ между магніемъ и нормальнымъ растворомъ ($1/2$ молекулы на 1 л.) сѣрномагніевой соли найдена равной 1.22 вольтъ. Уравненіе принимаетъ въ такомъ случаѣ слѣдующій видъ:

$$1.22 = 10^{-4} \cdot T \cdot \log \frac{P}{p},$$

такъ какъ для магнія $n = 2$. Величина p выражаетъ собою осмотическое давленіе іоновъ магнія. Если предположить, что соль нацѣло разложена на іоны, то p равно 22.4 атмосферамъ, такъ какъ осмотическое давленіе равно газовому давленію, а 1 граммъ-молекула газа при 0° и 760 мм. давленія занимаетъ объемъ въ 22.4 л. (34); если же объемъ равенъ одному литру, то давленіе равно 22.4 атмосферамъ. При 0° мы имѣемъ, слѣдовательно:

$$1.22 = 10^{-4} \cdot 273 (\log P - \log 22.4) \text{ или}$$

$\log P = 43.23$, откуда приблизительно:

$$P = 10^{43}.$$

Въ слѣдующей таблицѣ приведены данныя для нѣкоторыхъ металловъ.

Металлъ.	Эквивалентность.	Упругость растворенія Р въ атмосферахъ.
Mg	2	10. ⁴³ атмосф.
Zn	2	10. ⁴⁸ »
Al	3	10. ⁴³ »
Cd	2	10. ⁷ »
Fe	2	10. ³ »
Ni	2	10. ⁰ »
Pb	2	10. ⁻² »
H	1	10. ⁻⁴ »
Cu	2	10. ⁻¹² »
Hg	1	10. ⁻¹⁵ »
Ag	1	10. ⁻¹⁵ »

Эти числа показываютъ, насколько различна можетъ быть упругость растворенія металловъ. Для магнія и цинка она равна многимъ милліонамъ атмосферъ, для мѣди, закисной ртути и серебра она равна чрезвычайно малой долѣ атмосферы. Допуская даже большую неточность данныхъ выше чиселъ, обусловленную трудностью точнаго опредѣленія разности потенциаловъ между растворомъ соли металла и самимъ металломъ, эти величины все же даютъ совершенно ясное представленіе о послѣдовательности возрастанія величинъ Р.

Разности потенциаловъ между нѣкоторыми металлами и ихъ солями въ нормальномъ растворѣ даны въ слѣдующей таблицѣ:

Mg	+ 1.214
Mn	+ 0.798
Zn	+ 0.493
Cd	+ 0.143
Fe	+ 0.063
F	+ 0.045
Co	— 0.043
Ni	— 0.049
Pb	— 0.129

Н	— 0.277
Cu	— 0.606
Hg	— 1.037
Ag	— 1.048

Знакъ этихъ разностей потенціаловъ находится въ непосредственной связи съ упругостью растворенія металла. Электродитъ, въ который погруженъ цинкъ, принимаетъ положительный потенціалъ, металлъ—отрицательный потенціалъ, такъ какъ нѣтъ возможности приготовить растворъ цинка, настолько концентрированный, чтобы онъ могъ противодействовать выдѣленію металломъ (положительныхъ) іоновъ. Напротивъ того, мѣдь, по отношенію къ раствору мѣди, дѣлается электроположительной, такъ какъ даже въ самыхъ разведенныхъ растворахъ осмотическое давленіе іоновъ мѣди больше упругости растворенія металла.

279. Опредѣленіе упругости растворенія металловъ въ электролитахъ имѣетъ большое практическое значеніе. Во всѣхъ случаяхъ, когда комбинаціи различныхъ металловъ, сплавовъ и т. д. подвергаются дѣйствію атмосферы, возможно короткое замыканіе цѣпей. Въ такой цѣпи металлъ съ наибольшей упругостью растворенія будетъ растворяться, остальные металлы остаются безъ измѣненія. Оцинкованная (гальванизованная) желѣзная проволока поэтому даже на тѣхъ мѣстахъ, на которыхъ цинковый слой поврежденъ, не ржавѣетъ такъ сильно, какъ неоцинкованная проволока. Наоборотъ, бѣлая жести (т. е. покрытое оловомъ желѣзо) сильнѣе ржавѣетъ, чѣмъ нелуженое желѣзо. Атмосферные осадки дѣйствуютъ въ качествѣ электролита на комбинацію олово-желѣзо въ томъ смыслѣ, что желѣзо является растворяющимся (отрицательнымъ) электродомъ, съ образованіемъ солей желѣза, которыя съ выдѣленіемъ кислоты даютъ ржавчину. Подтверждается это слѣдующимъ опытомъ. Желѣзный стержень соединяютъ посредствомъ металлической проволоки съ прутомъ олова, вводя вмѣстѣ съ тѣмъ въ цѣпь гальваноскопъ. Если положить оба металла въ воду, содержащую слѣды поваренной соли (которая всегда встрѣчается въ суспензированномъ состояніи въ воздухѣ и переходитъ изъ него въ дождевую воду) и пропускать въ нее смѣсь воздуха съ углекислотой, стрѣлка гальваноскопа отклоняется; желѣзо дѣлается анодомъ, и черезъ часъ уже на немъ наблюдается образованіе тонкаго желтого слоя ржавчины. Поэтому слой олова на жести предохраняетъ

находящееся подъ нимъ желѣзо отъ ржавчины только до тѣхъ поръ, пока онъ совершенно неповрежденъ. Если же слой олова почему либо мѣстами сойдетъ, и желѣзо обнажится, оно въ этихъ мѣстахъ начинаетъ быстро ржавѣть, и даже быстрѣе нелуженаго желѣза. Напротивъ, оцинкованное желѣзо при поврежденіи цинковаго слоя не даетъ и слѣдовъ ржавчины.

280. Выдѣленіе іоновъ изъ раствора можетъ происходить только подъ вліяніемъ силы, превышающей упругость растворенія, подобно тому, какъ и электронейтральныя молекулы не могутъ кристаллизоваться изъ раствора, пока осмотическое давленіе ихъ не сдѣлается больше осмотического давленія насыщеннаго раствора. Выдѣленіе іона можетъ происходить отъ дѣйствія электрической силы; въ этомъ и заключается сущность электролиза. Для выдѣленія іона необходимъ токъ опредѣленной электровозбудительной силы, равной $10^{-4} \frac{2T}{n} \cdot \log \frac{P}{p}$ (см. выше); она должна быть тѣмъ

больше, чѣмъ больше упругость растворенія и чѣмъ меньше осмотическое давленіе іоновъ. Но такъ какъ электролизъ происходитъ одновременно у анода и у катода, то онъ требуетъ приложенія силы E , называемой упругостью разложенія, и равной суммѣ электровозбудительныхъ силъ, необходимыхъ для выдѣленія въ отдѣльности катиона и аниона, т. е.

$$E = E_1 + E_2 = 2 \times 10^{-4} T \left(\frac{1}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} + \frac{1}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2} \right).$$

Если въ растворѣ имѣются одновременно различные аніоны и различные катионы,—а это бываетъ всегда при работѣ съ водными растворами, такъ какъ вода сама по себѣ, хотя и крайне мало, ионирована,—то электролизъ можетъ происходить только въ томъ случаѣ, когда E достаточно велико для выдѣленія одного изъ содержащихся въ растворѣ видовъ катионовъ и одного изъ видовъ аніоновъ.

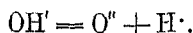
На этомъ основанъ способъ электролитическаго раздѣленія металловъ, посредствомъ примѣненія тока различной электровозбудительной силы. При электролизѣ наибольшее значеніе имѣетъ не сила тока (какъ прежде полагали), но разность потенциаловъ на электродахъ. Такимъ образомъ можно, напр., отдѣлить мѣдь отъ цинка. При малой разности потенциаловъ изъ раствора, содержа-

иго оба іона, мѣди и цинка, выдѣляется исключительно мѣдь при увеличеніи разности потенциаловъ, вмѣстѣ съ мѣдью выдѣляется и цинкъ. Во многихъ случаяхъ іоны воды выдѣляются легче, чѣмъ іоны раствореннаго электролита. Такъ, напр., при электролизѣ КОН на анодѣ выдѣляются іоны ОН (распадающіеся на воду и кислородъ), на катодѣ выдѣляются не іоны калия, но іоны водорода, несмотря на ихъ крайне малую концентрацію, такъ какъ ихъ упругость растворенія значительно меньше упругости растворенія калия.

281. Въ слѣдующей таблицѣ приведены величины упругости разложенія E для нѣкоторыхъ іоновъ, въ нормальныхъ растворахъ:

E_1 (катионы).	E_2 (анионы).	
Ag ⁺ — 0.771	J'	0.520
Cu ²⁺ — 0.329	Br'	0.993
H ⁺ 0.0	O''	1.08
Sb ³⁺ + 0.148	Cl'	1.417
Pd ²⁺ + 0.420	OH'	1.68
Zn ²⁺ + 0.770	SO ₄ '	1.9
	HSO ₄ '	2.6

Упругость разложенія показана для водорода равною нулю. Величина 1.08 при O'' относится къ вторичному разложенію гидроксидла на іоны по уравненію:



Хотя такое разложеніе и происходитъ лишь въ крайне ничтожныхъ размѣрахъ, тѣмъ не менѣе, по *Нернсту*, его нельзя совершенно упускать изъ виду.

Эти числа даютъ возможность дѣлать важныя выводы по электролизу. Исходя изъ нихъ, можно опредѣлять упругости разложенія различныхъ комбинацій іоновъ. Напр., бромистый цинкъ требуетъ для электролиза, при нормальной концентраціи іоновъ $0.99 + 0.77 = 1.76$ вольтъ. Для электролиза соляной кислоты требуется $1.42 + 0 = 1.42$ вольтъ и т. д. Далѣе, эти числа показываютъ, что, напр., серебро легко отдѣляется посредствомъ электролиза отъ мѣди, такъ какъ разность ихъ упругостей разложенія равна почти 0.5 вольтъ; въ принципѣ, повидимому, можно отдѣлять электролитически іодъ отъ брома и бромъ отъ хлора.

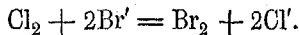
Въ томъ же порядкѣ, въ какомъ металлы расположены въ таблицѣ, каждый металлъ осаждаетъ изъ растворовъ всѣ другіе,

стоящіе выше него металлы. Такое осаждение можно также разсматривать какъ явленіе электролиза. Какъ только на металлѣ произойдетъ осаждение даже слѣдовъ второго раствореннаго металла, оба они съ жидкостью образуютъ элементъ, разлагающій электролитически окружающую жидкость. Формула

$$E = 10^{-4} \frac{2T}{n} \log \frac{P}{p}, \quad (\text{или же } E = \frac{RT}{n} \log \frac{P}{p}),$$

показываетъ, однако, что величина E зависитъ не только отъ упругости растворенія, но и отъ осмотического давленія катионовъ. Поэтому, при значительномъ измѣненіи концентраціи раствора, величина E можетъ измѣниться настолько, что взаимное отношеніе металловъ сдѣлается иное; поэтому можно, напр., допустить даже такой случай, что свинецъ перестанетъ осаждаться кадміемъ.

Къ существеннымъ выводамъ приводитъ также сопоставленіе упругости разложенія аніоновъ. Напр., бромъ долженъ вытѣснять іодъ изъ растворовъ іодистыхъ металловъ, хлоръ долженъ вытѣснять бромъ изъ растворовъ бромистыхъ металловъ вслѣдствіе значительной разности ихъ упругости разложенія. Далѣе, хлоръ въ кислотѣ растворѣ долженъ выдѣлять кислородъ, между тѣмъ какъ бромъ и іодъ не обладаютъ этимъ свойствомъ. Выдѣленіе кислорода хлоромъ изъ воды происходитъ крайне медленно, въ противоположность быстротѣ, съ которой хлоръ перенимаетъ отъ брома его отрицательный зарядъ:



И это явленіе легко объясняется данными таблицы: для того, чтобы перейти въ состояніе іоновъ, хлоръ беретъ зарядъ отъ іоновъ O'' , которыхъ въ жидкости имѣется лишь самое незначительное количество; съ другой стороны іонъ гидроксила OH' имѣется въ растворѣ въ относительно большемъ количествѣ, и также могъ бы, отдавая отрицательный зарядъ, выдѣлить эквивалентное хлору количество кислорода, но въ кислой средѣ гидроксилъ удерживаетъ свой зарядъ энергичнѣе хлора на 0.3 вольтъ.

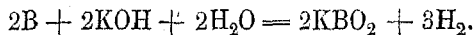
Б о р ь.

282. Боръ не встрѣчается въ природѣ въ свободномъ состояніи; встрѣчается въ соединеніи съ кислородомъ въ видѣ бору ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и борной кислоты (H_3BO_3). Свободный боръ можетъ быть полу-

чень возстановленіемъ борнаго ангидрида B_2O_3 или буры магниевыми опилками. Продуктъ реакціи кипятятъ съ водою и соляной кислотою, и обрабатываютъ затѣмъ фтористымъ водородомъ или же сплавляютъ съ бурой. Послѣ вторичной обработки водою, чистый боръ получается въ видѣ бураго аморфнаго порошка цвѣта каштановъ, уд. вѣса 2.45. Онъ нерастворимъ въ обычныхъ растворителяхъ и не плавится въ пламени вольтовой дуги.

Боръ растворяется въ сплавленномъ алюминіи и кристаллизуется изъ него при охлажденіи въ видѣ прозрачныхъ, большей частью слегка окрашенныхъ кристалловъ, сходныхъ по блеску, лучепреломленію и твердости съ алмазомъ. Кристаллы содержатъ кромѣ бора алюминій и углеродъ. Кристаллическое видоизмѣненіе бора менѣе подвержено дѣйствію химическихъ реактивовъ, чѣмъ аморфное.

Аморфный боръ непосредственно соединяется со фторомъ и хлоромъ, съ выдѣленіемъ свѣта; при нагреваніи на воздухѣ онъ сгораетъ съ образованіемъ борнаго ангидрида B_2O_3 . При калильномъ жарѣ онъ соединяется съ азотомъ съ образованіемъ азотистаго бора BN ; возстановляетъ различные кислородныя соединенія, напр., SiO и PbO ; разлагаетъ водяной паръ при температурѣ краснаго каленія. При нагреваніи со смѣсью азотной и сѣрной кислотъ переходитъ въ борную кислоту; растворяется также въ кипящемъ растворѣ ѣдкой щелочи (подобно алюминію):



Водородистый боръ. При возстановленіи борнаго ангидрида избыткомъ магнія образуется бористый магній Mg_3B_2 , который при дѣйствіи соляной кислоты выдѣляетъ газъ крайне непріятнаго запаха, состоящій изъ смѣси водорода съ небольшимъ количествомъ водородистаго бора. Газъ этотъ горитъ зеленымъ пламенемъ.

Охлаждая газовую смѣсь жидкимъ воздухомъ, *Рамзай* выдѣлилъ изъ нея газъ состава B_3H_3 ; смѣсь заключала въ себѣ, вѣроятно, и бористый водородъ нормальнаго состава BH_3 .

Галогидныя соединенія бора.

Хлористый боръ BCl_3 можетъ быть полученъ непосредственно изъ элементовъ, или же нагреваніемъ смѣси борнаго ангидрида и угля въ струѣ хлора, т. е. тѣмъ же способомъ, какъ хлористый кремній $SiCl_4$. — Хлористый боръ кипитъ при 17° ; плотность пара его отвѣчаетъ формулѣ BCl_3 . Водою онъ разлагается на со-

ляную и борную кислоты; на основании этой реакции и былъ определенъ его составъ.

Фтористый боръ BF_3 получается аналогично фтористому кремнію (193) при нагреваніи борнаго ангидрида со смѣсью фтористаго кальція и сѣрной кислоты:



и представляетъ собою газъ, растворимый въ водѣ въ количествѣ 700—800 объемовъ; получаемый крѣпкій растворъ дымитъ на воздухѣ. При разбавленіи водою, изъ раствора черезъ нѣкоторое время выдѣляется борная кислота, въ растворѣ же получается борофтористоводородная кислота $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$; выдѣлить ее изъ раствора въ чистомъ состояніи не удается, известны только ея соли. Такимъ образомъ аналогія фтористаго бора съ фтористымъ кремніемъ полная.

Кислородныя соединенія бора.

Борный ангидридъ B_2O_3 получается въ видѣ стекловидной массы при прокалываніи борной кислоты. Онъ очень гигроскопиченъ и переходитъ отъ дѣйствія воды обратно въ борную кислоту. Съ фтористымъ водородомъ образуетъ фтористый боръ. Улетучивается только при очень высокой температурѣ.

283. Борная кислота H_3BO_3 . Водяные пары, выдѣляющіеся изъ земли въ нѣкоторыхъ вулканическихъ мѣстностяхъ Тосканы въ Италіи (*soffioni* или *fumaroli*), содержатъ небольшія количества свободной борной кислоты. Эти пары пропускаютъ въ бассейны съ водою, въ которой борная кислота растворяется. Получаемому раствору даютъ отстояться, затѣмъ пропускаютъ его черезъ длинныя плоскіе свинцовые чрены, нагреваемые парами фумароль до $50-60^\circ$. При этой температурѣ только ничтожныя количества борной кислоты улетучиваются съ водяными парами, и послѣ ступенія, до определенной концентраціи, борная кислота кристаллизуется изъ раствора. Для очищенія ее превращаютъ въ буру, которую перекристаллизовываютъ и затѣмъ разлагаютъ соляной кислотой для обратнаго выдѣленія борной кислоты.

Вопросъ о легучести борной кислоты съ водяными парами издавна занималъ химиковъ, такъ какъ ея ангидридъ B_2O_3 , въ который она переходитъ при нагреваніи, крайне трудно летучъ. Поэтому предстояло рѣшить вопросъ, въ видѣ какого соединенія борная кислота находится въ растворѣ и улетучивается изъ него съ парами воды.

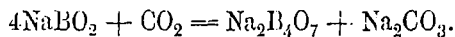
Первым вопросом разбирается определение повышения температуры кипения или уменьшения упругости пара растворов борной кислоты. Оказалось, что в разбавленных растворах имеются молекулы состава H_3BO_3 . При более концентрированных растворах уменьшение упругости пара не отвечает уже этой формуле, и указывает на уменьшение числа молекул растворенного вещества, — из 4 молекул H_3BO_3 образуется более сложная молекула, напр., состава $H_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, или т. п. молекулы.

Если из водного раствора вместе с поднятым паром улетучиваются молекулы H_3BO_3 , то, по закону Генри (9), концентрация борной кислоты в растворе и в парах должны находиться в постоянном отношении, независимо от абсолютного количества имеющейся борной кислоты. Это постоянство отношения, действительно, наблюдается в разбавленных растворах, но не в концентрированных, совершенно согласно с понижением упругости пара, такъ какъ при кривых растворах концентрация кислоты в парах дѣлается несоразмерно меньшею.

Эти данныя показываютъ, следовательно, что съ водяными парами улетучиваются молекулы H_3BO_3 .

Борная кислота кристаллизуется въ видѣ блестящихъ чешуекъ, жирныхъ на оцупь и трудно растворимыхъ въ холодной водѣ (около 3% при обыкновенной температурѣ). Растворъ ея обладаетъ слабымъ антисептическимъ дѣйствіемъ и примѣняется съ этою цѣлью въ медицинѣ. При 100° борная кислота теряетъ 1 молекулу воды, переходя въ метаборную кислоту HBO_2 , при 140° она переходитъ въ тетраборную кислоту $H_2B_4O_7 = 4B(OH)_3 - 5H_2O$, натриевая соль которой представляетъ собою буру.

Соли нормальной борной кислоты $B(OH)_3$ не извѣстны; извѣстны соли метаборной кислоты, весьма впрочемъ нестойкія и уже отъ дѣйствія угольной кислоты переходяція въ соли тетраборной кислоты:



Наибольшее значеніе имѣетъ натрiевая соль борной кислоты или бура $Na_2B_4O_7 + 12H_2O$, называемая иначе трикаль. Большая часть продажной буры готовится въ настоящее время изъ минерала боронатрокальцита $Na_2B_4O_7 \cdot 2CaB_4O_7$, обмѣннымъ разложениемъ его съ растворомъ соды. При нагреваніи бура сильно всучивается, вслѣдствіе выдѣленія кристаллизационной воды изъ полурасплавленной соли; при дальнѣйшемъ нагреваніи бура плавится въ стекловидную массу, обладающую способностью растворять окислы металловъ, съ образованіемъ двойныхъ солей; нѣкоторые металлы окрашиваютъ при этомъ буру въ характерные цвѣта, вслѣдствіе чего бура и примѣняется въ качественномъ анализѣ для

полученія такихъ окрашенныхъ стеколъ. На томъ же свойствѣ основано примѣненіе буры при спайваніи металловъ; такъ какъ спайвать можно только совершенно чистыя поверхности металловъ, то для очистки поверхности на мѣстѣ спайки сплавляютъ буру, растворяющую окислы. Образование двойныхъ солей дѣлается понятнымъ, если формулу буры написать въ слѣдующемъ видѣ: $2\text{NaBO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$; съ окислами металловъ въ такомъ случаѣ соединяется избытокъ борнаго ангидрида, натрій же остается въ видѣ соли метаборной кислоты.

Борная кислота принадлежитъ къ числу слабыхъ кислотъ: соли ея поѣтому въ значительной степени гидролитически разложены въ водныхъ растворахъ, и конечно тѣмъ болѣе, чѣмъ слабѣе растворъ. Это подтверждается простымъ опытомъ, произведеннымъ *Розе* много лѣтъ тому назадъ: къ концентрированному раствору буры прибавляютъ лакмусъ, затѣмъ уксусную кислоту, до краснаго цвѣта лакмуса; при разбавленіи затѣмъ водою, растворъ синѣетъ, вслѣдствіе образованія свободной вѣдкой щелочи, окрашивающей лакмусъ, тогда какъ свободная борная кислота на лакмусъ почти не дѣйствуетъ.

Интересно также дѣйствіе раствора буры на азотносеребряную соль. При смѣшеніи крѣпкихъ растворовъ обѣихъ солей получается бѣлый осадокъ борносеребряной соли. Если же смѣшать разбавленные растворы этихъ солей, выдѣляется буроваточерный осадокъ окиси серебра, такъ какъ бура въ этомъ случаѣ почти нацѣло разложена гидролитически.

А л ю м н и й.

284. Алюминій не встрѣчается въ самородномъ состояніи, но весьма распространенъ въ природѣ въ видѣ различныхъ соединений. Драгоценные камни, рубинъ, сапфиръ и корундъ (отличающіеся своею твердостью) а также каждая состоятъ изъ окиси алюминія Al_2O_3 , окрашенной слѣдами другихъ окисловъ. Вокситъ представляетъ собою смѣсь водныхъ окисей алюминія и желѣза. Обыкновенная глина и фарфоровая глина или каолинъ представляютъ собою силикаты алюминія. Многіе другіе силикаты, напр., полевоы шпатель, слюда и т. д. содержатъ окись алюминія въ видѣ основанія. Криолитъ или ледяной камень, встрѣчающійся въ большихъ количествахъ въ Гренландіи и Исландіи, представляетъ собою двойную соль состава $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$.

Металлическій алюминій, можетъ быть полученъ дѣйствіемъ натрія на хлористый алюминій, но въ настоящее время получается исключительно разложениемъ окиси алюминія, при помощи электрическаго тока.

Наиболѣе важенъ въ техническомъ отношеніи способъ полученія алюминія *Галла* (разработанный въ Европѣ самостоятельно *Герр*). Глиноземъ растворяется въ сплавленномъ криолитѣ или аналогичной по составу смѣси. Реакція ведется въ большихъ тигляхъ съ внутренней угольной набойкой, служащей катодомъ. Въ видѣ анода въ плавь погружаются угольные стержни. Время отъ времени къ плаву прибавляется свѣжій глиноземъ и образовавшійся металлъ извлекается изъ тигля. Температура смѣси немного выше температуры плавленія криолита. Токъ очень большой силы и около 8 вольтъ удерживаетъ смѣсь въ жидкомъ состояніи (вслѣдствіе ея сопротивленія) и производитъ электролизъ.

Благодаря усовершенствованію способовъ полученія, цѣна металлическаго алюминія понизилась съ 3000 франковъ за килограммъ въ 1854 г. до 2 франковъ въ 1902 году; производство его съ каждымъ годомъ увеличивается.

Алюминій серебристобѣлаго цвѣта; очень легокъ, — уд. вѣсъ его 2.583, — тягучъ и ковкъ, плавится при температурѣ около 700°.

Алюминій не измѣняется на воздухѣ, такъ какъ быстро покрывается тонкимъ, плотноприлегающимъ слоемъ окиси; въ тонкихъ листочкахъ онъ сгораетъ при нагреваніи въ атмосферѣ кислорода съ яркимъ свѣтомъ. При обыкновенной температурѣ разведенная азотная кислота на него не дѣйствуетъ, разбавленная сѣрная кислота дѣйствуетъ очень слабо. Легко растворяется въ соляной кислотѣ, а также въ растворѣ фдкого кали съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ алюминатовъ.

До полученія алюминія въ большихъ количествахъ, благодаря работамъ *Девилла* (около 1850 г.), и болѣе подробнаго изученія его свойствъ, возлагались большія надежды на это «серебро изъ глины»; полагали, что при удешевленіи производства, алюминій можетъ вытѣснить остальные металлы и даже начнетъ конкурировать съ желѣзомъ. Но, съ усовершенствованіемъ способовъ производства и распространеніемъ алюминія, возлагавшіяся надежды не оправдались. Причина этого заключается главнымъ образомъ въ свойствахъ самого металла, — его мягкости, недостаточномъ сопротивленіи разрыву и давленію, растворимости въ щелочахъ (мыло), уксусной кислотѣ и т. п. До нѣкоторой степени это обуславливается содержаніемъ въ техническомъ продуктѣ небольшихъ примѣсей желѣза и др. веществъ, значительно измѣняющихъ его свойства. Этимъ объясняются и различные мнѣнія о при-

мѣншимости алюминія. Напр., присутствіе слѣдовъ золота или углерода значительно уменьшаетъ сопротивленіе разрыву; при содержаніи слѣдовъ натрія алюминій уже сильно разтѣдается водою, между тѣмъ какъ на химически чистой алюминій вода не дѣйствуетъ.

Практическое примѣненіе находятъ также нѣкоторые сплавы алюминія, напр., алюминіевая бронза, представляющая собою сплавъ мѣди съ 5—12% алюминія; она обладаетъ золотистымъ цвѣтомъ и блескомъ и легко отливается въ формы. Благодаря своей твердости и эластичности, алюминіевая бронза примѣняется при изготовленіи физическихъ приборовъ (коромысла вѣсовъ) и часовыхъ пружинъ. Постоянно предлагаются новые сплавы алюминія; напр., сплавъ алюминія съ нѣсколькими процентами магнія носитъ названіе магналія; пзвѣстенъ сплавъ алюминія съ вольфрамомъ и т. д.

Алюминій восстанавливаетъ различные окислы (Гольдшмидтъ) съ обильнымъ выдѣленіемъ тепла (293). Если смѣсь алюминія съ окисломъ другого металла, напр., желѣза, зажечь въ какомъ либо мѣстѣ, реакція распространяется сама собою по всей массѣ, по уравненію:



Для зажиганія массы пользуются такъ называемыми зажигательными шариками, состоящими изъ смѣси веществъ, легко отдающихъ кислородъ (бертолетовой соли) съ опилками магнія или алюминія; въ шарикъ вставлена магніевая лента, которую зажигаютъ спичкой.

Тепломъ, выдѣляющимся при реакціи окиси желѣза съ алюминіемъ, пользуются для накаливанія добѣла желѣзныхъ болтовъ, для сварки лопнувшихъ рельсовъ и т. д. Для этого накаливаемые предметы окружаютъ при помощи нѣкоторыхъ приспособленій реагирующей смѣсью и зажигаютъ ее. Этой же реакціей пользуются для полученія нѣкоторыхъ металловъ въ чистомъ состояніи изъ ихъ окисловъ.

Амалъга алюминія легко получается при обработкѣ алюминіевыхъ опилокъ $\frac{1}{2}$ %-нымъ растворомъ хлорной ртути. Амалъга алюминія энергично разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ съ выдѣленіемъ водорода и образованіемъ водной окиси алюминія, и является такимъ образомъ нейтральнымъ восстановителемъ, такъ какъ въ растворѣ не получается ни кислотныхъ, ни основныхъ веществъ. Причина энергичной реакціи съ водою заключается въ томъ, что присутствіе ртути препятствуетъ образованію поверхностнаго слоя окиси алюминія, который предохранялъ бы металлъ отъ дальнѣйшаго окисленія.

Соединенія алюминія.

285. Единственное известное кислородное соединеніе алюминія, окись алюминія или глиноземъ Al_2O_3 , образуется при прокаливаніи солей алюминія или его гидрата окиси и представляет собою бѣлый аморфный порошокъ, легко растворимый въ кислотахъ; сильно прокаленная окись алюминія терять способность растворяться, но снова дѣлается растворимою послѣ сплавленія съ ѣдкимъ кали, или кислой сѣрнокалиевою солью. Окись алюминія встрѣчается въ природѣ въ кристаллическомъ состояніи (**284**).

Рубины и сапфиры могутъ быть получены искусственно, сплавленіемъ аморфной окиси алюминія Al_2O_3 съ окисью свинца въ гессенскихъ тигляхъ при сильномъ краснокальномъ жарѣ. Кремниевая кислота стѣнокъ тигля выдѣляетъ при этомъ изъ образующагося свинцоваго алюмината $PbO \cdot Al_2O_3$, глиноземъ въ видѣ красныхъ кристалловъ, тождественныхъ съ природными минералами. При прибавленіи небольшого количества двухромоваліевою соли получаютъ кристаллы цвѣта природнаго рубина, прибавленіе окиси кобальта даетъ сапфиръ.

Гидратъ окиси алюминія $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ выдѣляется въ видѣ гидрогеля (**195**) при обработкѣ раствора соли алюминія амміакомъ; при разложеніи алюминатовъ онъ получается въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка. Во Франціи и Соединенныхъ Штатахъ гидратъ состава $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ встрѣчается въ большихъ количествахъ въ видѣ минерала боксита. Гидратъ окиси алюминія обладаетъ одновременно свойствами слабой кислоты, и слабого основанія. Соли его съ кислотами отчасти разложены гидролитически въ водныхъ растворахъ и обладаютъ поэтому кислой реакціей (**239**). Въ щелочахъ окись алюминія растворяется съ образованіемъ алюминатовъ, напр., состава $KAlO_2$, $NaAlO_2$, Na_3AlO_3 ; соединенія эти выдѣляются въ аморфномъ состояніи отъ прибавленія спирта къ ихъ щелочному раствору, и разлагаются уже углекислотою воздуха.

Гидратъ окиси алюминія нерастворимъ въ водѣ, но растворяется въ растворѣ хлористаго алюминія. Подвергая такой растворъ діализу, можно вполне освободить его отъ соляной кислоты (образующейся вслѣдствіе гидролитическаго разложенія хлористаго алюминія) и получить такимъ образомъ коллоидный растворъ гидрата окиси алюминія. Со слабыми кислотами окись алюминія не образуетъ солей.

Хлористый алюминій $AlCl_3$ проще всего получается нагреваніемъ алюминіевыхъ стружекъ, въ фарфоровой или стеклянной

трубки, въ струѣ сухого хлористаго водорода (рис. 84). — Возникающій продуктъ реакціи собирается въ широкогорлой стеклянкѣ.

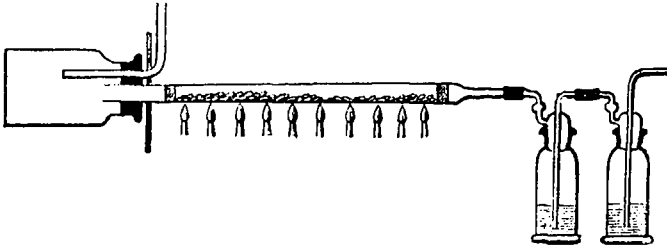
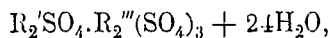


Рис. 84. Полученіе хлористаго алюминія.

Разъ начавшаяся реакція продолжается сама собою безъ дальнѣйшаго нагрѣванія. Удобнѣе, однако, нагрѣвать трубку въ продолженіе всего опыта, для отгонки образующагося хлористаго алюминія въ приемникъ.

Хлористый алюминій крайне гигроскопиченъ; въ водномъ растворѣ онъ можетъ существовать только въ присутствіи избытка соляной кислоты, такъ какъ въ противномъ случаѣ — вслѣдствіе гидролитическаго разложенія—выпадаетъ гидратъ окиси алюминія. Выпариваніемъ такого раствора, нельзя получить безводнаго хлористаго алюминія, такъ какъ вслѣдствіе выдѣленія одного изъ продуктовъ разложенія (HCl), хлористый алюминій при этомъ нацѣло разлагается на соляную кислоту и гидратъ окиси. Плотность пара хлористаго алюминія отвѣчаетъ при температурахъ ниже 440° формулѣ Al_2Cl_6 , выше 760°—формулѣ $AlCl_3$. Съ хлористымъ калиемъ и натріемъ хлористый алюминій образуетъ двойныя соли состава $AlCl_3 \cdot MeCl$, водные растворы которыхъ могутъ быть выпарены безъ разложенія. Извѣстны также соединенія состава $AlCl_3 \cdot PCl_3$, $AlCl_3 \cdot POCl_3$ и т. п. Безводный хлористый алюминій находитъ примѣненіе въ органической химіи при различныхъ реакціяхъ синтеза.

Сѣрноалюминіевая соль, сѣрнокислый глиноземъ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, получается при обработкѣ глины концентрированной сѣрной кислотой; продуктъ реакціи растворяется въ водѣ и очищается кристаллизацией. Соединяется со щелочными солями сѣрной кислоты съ образованіемъ двойныхъ солей общаго типа:



называемых квасцами. R обозначает K, Na, NH₄, Cs, Rb, Tl и некоторые органические основания; алюминий (R^m) может быть замещен окиснимъ желѣзомъ, хромомъ и другими трехвалентными металлами. Всѣ вообще квасцы кристаллизуются въ видѣ октаэдровъ и кубовъ, достигающихъ значительныхъ размѣровъ, и легко образуютъ смѣшанные кристаллы. Обыкновенные квасцы, т. е. калиевоалюминіевые, примѣняются въ красильномъ производствѣ, въ качествѣ протравы (Орган. Хим. 357), но постепенно вытѣсняются сѣрноалюминіевой солью и алюминатомъ натрія. Въ окрестностяхъ Рима встрѣчается минераль квасцовый камень (или алюонитъ), состава K(AlO₂)₃·(SO₄)₂, также перерабатываемый на квасцы. Кромѣ того квасцы приготавливаются изъ криолита и т. п.

При соединеніи двухъ солей между собою возможны два случая: образующаяся новая сложная соль даетъ въ разведенномъ водномъ растворѣ другіе іоны, чѣмъ обѣ соли въ отдѣльности, или же іоны остаются безъ измѣненія. Примѣромъ перваго случая можетъ служить желтая синильная соль, образующая въ растворѣ не іоны желѣза, калия и ціана, но іоны калия и четырехосновной кислоты H₄FeCy₆. Такія соли называются комплексными солями. Квасцы являются примѣромъ втораго случая. Слабый растворъ квасцовъ обладаетъ всѣми свойствами сѣрнокалиевой и сѣрноалюминіевой солей, взятыхъ въ отдѣльности; электропроводность квасцовъ средняя изъ электропроводности обѣихъ солей при одинаковой концентраціи и т. д. Такія соли называются двойными солями. Между этими двумя крайними случаями комбинаціи солей имѣется рядъ солей, образующихъ одновременно, какъ комплексные іоны, такъ и обыкновенные, въ различныхъ пропорціяхъ. Къ числу такихъ соединеній принадлежатъ соединенія солей мѣди съ амміакомъ.

286. Силикатъ алюминія, каолинъ, образуется въ природѣ при вывѣтриваніи различныхъ двойныхъ силикатовъ алюминія, и щелочныхъ металловъ, причемъ щелочные силикаты выщелачиваются водою, и остаются нерастворимые силикаты алюминія, составляющіе чистую глину. Обыкновенная глина окрашена окисью желѣза въ краснобурый цвѣтъ. Глиняныя издѣлія различаются по чистотѣ исходныхъ матеріаловъ, и въ зависимости отъ этого по способамъ производства. Кирпичи приготавливаются изъ глины, содержащей примѣси желѣза и извести, и обжигаются до спеканія. Глиняными издѣліями (фаянсъ, маюлика, кухонная посуда и

т. д.) называются всё издѣлія съ пористой внутренней массой, изъ обожженной глины (иногда въ смѣси съ кварцемъ), покрытыя глазурью изъ легкоплавкихъ силикатовъ. Для наведенія глазури въ обжигательную печь вводятъ новаренную соль. Отъ дѣйствія горячихъ водяныхъ паровъ она разлагается на соляную кислоту и ѣдкій натръ, который вступаетъ въ соединеніе съ глиной, съ образованіемъ легкоплавкаго натріевоалюминіевоаго силиката. Въ фарфорѣ поры нацѣло заполнены сплавленнымъ силикатомъ, вслѣдствіе прибавленія къ глинѣ полевого шпата и кварца; чѣмъ меньше прибавка этихъ примѣсей, тѣмъ труднѣе фарфоръ обжигается, по вмѣстѣ съ тѣмъ увеличивается его нечувствительность къ переѣнамъ температуры. Фарфоръ покрывается глазурью для того, чтобы придать пероховатой поверхности гладкость и блескъ.

Глина представляетъ собою наиболѣе распространенный огнеупорный матеріалъ, выдерживающій самыя высокія температуры и быстрые переходы ихъ, и менѣе всего подверженный химическому дѣйствію различныхъ веществъ.

Ультрамаринъ представляетъ собою синее красящее вещество, искусственно получаемое прокаливаніемъ смѣси глины, соды, сѣры и древеснаго угля безъ доступа воздуха. Въ природѣ встрѣчается подъ названіемъ лазуреваго камня (лишьє-лазури). Ультрамаринъ обыкновенно разсматривается какъ соединеніе натріево-алюминіевоаго силиката съ многосѣрными соединеніями натрія. Доказательствомъ этому можетъ служить между прочимъ и то, что при дѣйствіи кислоты происходитъ выдѣленіе сероводорода, и синій цвѣтъ ультрамарина исчезаетъ, тогда какъ щелочи на него не дѣйствуютъ. Чѣмъ обуславливается синій цвѣтъ ультрамарина, до сихъ поръ не выяснено.

Галлій, индій, таллій.

287. Галлій былъ предсказанъ *Менделѣевымъ* (218), подобно германію; гниотетическій экаалюминій *Менделѣева* былъ открытъ въ 1875 г. при помощи спектральныхъ изслѣдованій *Лекока де-Буабодраномъ* въ цинковой обманкѣ и названъ галліемъ. Спектръ его состоитъ изъ двухъ фіолетовыхъ линий. Элементъ этотъ встрѣчается рѣдко. Металлическій галлій бѣлаго цвѣта, плавится при 30°, уд. в. его 5.9. На воздухѣ окисляется только съ поверхности и не дѣйствуетъ на воду. Какъ и на алюминій азотная кислота на него дѣйствуетъ слабо, но онъ легко растворяется въ соляной кислотѣ, въ растворѣ ѣдкаго кали и въ амміакѣ. Съ алюминіемъ образуетъ сплавы, которые при маломъ содержаніи алюминія при обыкновенной температурѣ жидки, вслѣдствіе пониженія температуры плавленія, и разлагаютъ воду почти такъ же энергично, какъ натрій.

Въ соединеніяхъ галлій также представляетъ большую аналогію съ алюминіемъ; гидратъ окиси галлія растворимъ въ ѣдкихъ щелочахъ; хлор-

ристый галлій $GaCl_3$, подобно $AlCl_3$, дымит на воздухѣ и выделяетъ соляную кислоту при выпариваніи его раствора. Сѣрногалліевая соль образуется съ сѣрноаммоніевою солью квасцы состава $Ga_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Сѣрноводородомъ галлій осаждается, подобно цинку, только изъ укиселокислаго раствора (216).

Объ индій уже упоминалось при періодической системѣ (217). Онъ былъ открытъ по сильнѣйшей линіи спектра; встрѣчается очень рѣдко въ нѣкоторыхъ видахъ цинковой обманки. Металлическій индій бѣлаго цвѣта, плавится при 176° , удѣльный вѣсъ его 7.42; на воздухѣ онъ не измѣняется, но при нагреваніи горитъ синимъ пламенемъ съ образованіемъ окиси индій состава Ind_2O_3 .

Хлористый индій гигроскопиченъ; водный растворъ его разлагается при выпариваніи. Сѣрноиндіевая соль образуетъ амміачные квасцы; гидратъ окиси индій нерастворимъ въ щелочахъ.

288. Таллій, наиболѣе распространенный изъ этихъ трехъ элементовъ, встрѣчается также въ очень малыхъ количествахъ. Онъ находится иногда въ стасфуртскихъ карналитахъ и сильвинѣхъ, чаще въ природныхъ сѣрнистыхъ металлахъ. При обжиганіи обманокъ въ производствѣ сѣрной кислоты таллій улетучивается вмѣстѣ съ сѣрнистымъ газомъ и скопляется въ отводныхъ каналахъ и въ камерномъ отстой. Изъ этихъ осадковъ таллій извлекается кипяченіемъ съ разведенной сѣрной кислотой и осаждается соляной кислотой (лучше іодистоводородной), въ видѣ мало растворимаго хлористаго таллія $TlCl$ (іодистаго таллія TlI). Таллій былъ открытъ *Друксомъ* при помощи спектральнаго анализа; спектръ его состоитъ изъ свѣтлозеленой линіи.

Таллій представляетъ собою мягкій металлъ, какъ и натрій, синеватаго цвѣта свинца. Удѣльный вѣсъ его 11.8, температура плавленія 290° . Во влажномъ воздухѣ онъ быстро окисляется съ поверхности, но воду при обыкновенной температурѣ не разлагаетъ. При нагреваніи сгораетъ зеленымъ пламенемъ. Легко растворяется въ сѣрной и азотной кислотахъ, въ соляной же кислотѣ растворяется медленно вслѣдствіе малой растворимости его хлористаго соединенія.

Таллій образуетъ два ряда соединеній: соединенія закиси таллія Tl_2O и соединенія окиси таллія Tl_2O_3 . Первые обладаютъ болыпимъ сходствомъ съ соединеніями щелочныхъ металловъ и серебра; напр., гидратъ закиси и углеталліевая соль растворимы въ водѣ; растворы ихъ имѣютъ щелочную реакцію. Многія соли таллія изоморфны съ солями калия и образуютъ такія же двойныя соли съ хлорной платиной состава Tl_2PtCl_6 ; кромѣ того, извѣстны талліевоалюминіевые квасцы $Tl_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, и другія двойныя соли сѣрной кислоты, напр., $Tl_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$, аналогичныя соответственнымъ двойнымъ солямъ калия. Съ другой стороны таллій сходенъ съ серебромъ и свинцомъ по малой растворимости закисныхъ галоидныхъ соединеній (монѣе всего растворимъ іодистый таллій, легче всего — хлористый).

Въ окисныхъ соединеніяхъ таллія, какъ и остальные элементы этой группы, трехатоменъ; соли окиси таллія въ водномъ растворѣ гидролитически разложены и легко образуютъ двойныя соли.

Обзоръ группы.

289. Элементы В, Al, Ga, In, Tl образуютъ естественную группу; послѣдніе три элемента болѣе сходны между собою, чѣмъ съ первыми двумя элементами. То же самое мы видѣли въ первой группѣ на мѣди, серебрѣ и золотѣ и во второй группѣ на цинкѣ, кадмій и ртути. Слѣдующая таблица даетъ обзоръ физическихъ свойствъ элементовъ этой группы.

	В	Al	Ga	In	Tl
Атомный вѣсъ	11.	27.51	70.	113.	204.1
Удельный вѣсъ	2.45	2.58	5.9	7.4	11.8
Температура плавленія	очень высокая	700°	30°	176°	290°

Относительно спектровъ Ga, In, Tl можно замѣтить, что съ увеличеніемъ атомнаго вѣса линіи сдвигаются въ сторону красной части спектра (265).

Въ химическомъ отношеніи слѣдуетъ отмѣтить, что всѣ элементы этой группы трехатомны, и что основность ихъ окисловъ увеличивается съ возрастаніемъ атомнаго вѣса; гидратъ окиси бора (борная кислота) имѣетъ исключительно кислотныя свойства; гидраты окисей другихъ элементовъ растворимы въ щелочахъ, даже $Tl(OH)_3$. Низшіе окислы этихъ металловъ обладаютъ въ большей степени основнымъ характеромъ, чѣмъ высшіе; поэтому не удивительно, что гидратъ закиса таллія представляетъ собою сильное основаніе.

Элементы рѣдкихъ земель.

290. Въ средней части таблицы періодической системы (стр. 316) находится рядъ элементовъ, входящихъ въ составъ такъ называемыхъ рѣдкихъ земель.

Элементы этой группы можно раздѣлить на 2 подгруппы: подгруппа церія, къ которой относятся элементы церій, скандій, празеодимъ, неодимъ, и самарій, подгруппа иттрія, къ которой принадлежатъ элементы европій, тербій, диспрозій, гольмій, иттрій, гадолиній, эрбій, туллій и иттербій.

Нѣкоторые изъ этихъ элементовъ находятся еще подъ сомнѣніемъ, такъ какъ не установлено съ достаточною точностью, представляютъ ли они собою, дѣйствительно, самостоятельные элементы или только смѣсь нѣсколькихъ элементовъ. Причина этого заключается въ большомъ сходствѣ ихъ свойствъ.

и трудности их раздѣленія. Въ настоящее время элементами можно считать: скандій (Sc), иттрий (Y), лантанъ (La), иттербій (Yb), церій (Ce), эрбій (Er), празеодимъ (Pr), неодимъ (Nd) и самарій (Sa); затѣмъ можно еще назвать тербій (Tb), тулій (Tu) и гольмій (Ho). Эти элементы были открыты въ нѣкоторыхъ рѣдкихъ минералахъ, встрѣчающихся главнымъ образомъ въ Швеции и Гренландии, — церитѣ, гадолинитѣ, эксенитѣ, ортитѣ и другихъ, причемъ въ данномъ минералѣ обыкновенно встрѣчается нѣсколько рѣдкихъ элементовъ одновременно.

Большая часть этихъ элементовъ образуютъ только одинъ окисель состава M_2O_3 ; церій, празеодимъ и тербій даютъ и высше окислы, изъ которыхъ только CeO_2 образуетъ соли.

Лучшимъ методомъ для отличія этихъ металловъ между собою является спектральный анализъ. Хорошо изучены спектры металловъ группы церія, тогда какъ спектры металловъ группы иттрия менѣе изслѣдованы. Нѣкоторые изъ послѣднихъ металловъ различаются только по полосамъ поглощенія, какъ, напр., диспрозій, гольмій и тулій. Элементы иттрий, гадолиний, иттербій, образующіе окислы бѣлаго цвѣта и безцвѣтные соли, не даютъ спектра поглощенія, но зато для нихъ очень характеренъ индукционный спектръ искры. Спектры иттриевыхъ земель очень богаты линіями. Много данныхъ получено и при фотографическомъ изслѣдованіи ультрафіолетовыхъ частей спектровъ. Для опредѣленія чистоты соединеній этихъ металловъ прибѣгаютъ также къ изслѣдованію ихъ спектра флюоресценціи. Если въ безвоздушномъ пространствѣ подвергнуть ихъ соединенія дѣйствию катодныхъ лучей, они начинаютъ свѣтиться. Это свѣщеніе извѣстно подъ названіемъ холодной флюоресценціи. Такой спектръ обладаетъ характерными линіями. Установлено, что иногда чистые окислы не обнаруживаютъ флюоресценціи; въ присутствіи же минимальныхъ количествъ примѣсей другихъ окисловъ немедленно вызывается это явленіе. Максимумъ дѣйствія обнаруживается при количествѣ примѣсей отъ 1—0,1%. Такимъ образомъ съ одной стороны исчезновеніе флюоресценціи является признакомъ чистоты данной земли, съ другой стороны характернымъ спектромъ флюоресценціи можно пользоваться для отличія отдѣльныхъ земель.

Съ тѣхъ поръ, какъ окислы церія и торія служатъ для приготовления колпачковъ газоканальныхъ горѣлокъ *Auer*, начали искать новыхъ источниковъ минераловъ, содержащихъ рѣдкія земли. И, дѣйствительно, оказалось, что эти элементы вовсе не такъ рѣдки, какъ предполагалось. Особенно много рѣдкихъ земель найдено въ такъ называемомъ монацитомъ пескѣ, встрѣчающемся въ значительныхъ количествахъ въ Северо-Американскихъ Соединенныхъ Штатахъ, въ Канадѣ и въ Бразиліи. Монацитъ состоитъ главнымъ образомъ изъ фосфорнокислыхъ солей кальція, лантана, дидама, иттрия и эрбія, вмѣстѣ съ различными количествами силиката торія и фосфорноторіевой соли.

Для выдѣленія рѣдкихъ земель минералы тщательно измельчаютъ, и затѣмъ пагрѣваютъ съ концентрированной сѣрной кислотой, доводя смѣсь къ концу реакціи до слабокраснаго каленія. Рѣдкія земли переходятъ при этомъ въ соли сѣрной кислоты, кремнекислота переходитъ въ нерастворимое состояніе. Соли сѣрной кислоты растворяютъ въ водѣ со льдомъ, въ которой

онѣ гораздо легче растворимы, чѣмъ въ теплой водѣ (такъ какъ при нагреваніи водныхъ растворовъ образуются трудно растворимые гидраты). Изъ этого раствора рѣдкіе элементы осаждаются щавелевой кислотой, въ видѣ трудно растворимыхъ (даже въ разведенныхъ кислотахъ) солей щавелевой кислоты и отдѣляются такимъ образомъ отъ кальція, желѣза и т. д. При прокаливаніи эти соли разлагаются съ образованіемъ окисей.

Большія затрудненія представляетъ раздѣленіе полученныхъ окисей. Для этой цѣли примѣняется нѣсколько способовъ, при помощи которыхъ достигается раздѣленіе элементовъ группы церія, тогда какъ для иттріевыхъ земель такое раздѣленіе еще не вполне удается. Примѣняютъ для этой цѣли слѣдующій способъ. Можно воспользоваться нерастворимостью сѣрноокислыхъ соединеній церія, лантана и дицима въ насыщенномъ растворѣ сѣрнонатріевой соли (вслѣдствіе образованія двойныхъ солей) для отдѣленія ихъ отъ эрбія, иттербія и иттрія. Далѣе, на основаніи различнаго отношенія азотнокислыхъ солей элементовъ этой группы къ высокой температурѣ, предложень другой способъ отдѣленія, — нагреваніемъ этихъ солей до различныхъ температуръ, причѣмъ разлагаются только нѣкоторыя соли, не разложенныя же соли извлекаются водою. Третій способъ раздѣленія сводится къ дробному осажденію растворовъ солей амміакомъ. Наконецъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ, когда другіе способы оказываются непримѣнимыми, раздѣленіе удается при помощи дробнаго осажденія хромовокаліевой солью (осаждаются трудно растворимыя среднія соли хромовой кислоты). Раздѣленіе этихъ элементовъ нѣрѣдко облегчается тѣмъ обстоятельствомъ, что нѣкоторые изъ нихъ даютъ въ растворахъ спектры поглощенія (оба дицимовыхъ элемента, эрбія, самарія и др.), и такимъ образомъ можно судить о полнотѣ отдѣленія того или другого элемента. Для раздѣленія иттріевыхъ земель смѣшиваютъ ихъ азотнокислыя соли съ изоморфною съ ними азотновисмутовой солью. При этомъ образуются смѣшанные кристаллы съ азотновисмутовой солью; при фракціонированной кристаллизациі нѣкоторыя рѣдкія земли получаютъ въ первыхъ фракціяхъ, другія въ послѣднихъ фракціяхъ, тогда какъ среднія фракціи состоятъ почти исключительно изъ азотновисмутовой соли.

Разсмотримъ подробнѣе нѣкоторые наиболѣе изслѣдованные элементы рѣдкихъ земель.

Церій встрѣчается главнымъ образомъ въ церитѣ, содержащемъ до 60% окиси церія. Соли церія въ чистомъ состояніи безцвѣтны и не даютъ спектра поглощенія (263). Для отдѣленія окиси церія отъ окиси лантана и окиси дицима (смѣсь окисей празеодима и неодима), окиси нагреваются съ воднымъ растворомъ хромовой кислоты до полнаго растворенія, растворъ выпаривается до суха, и сухой остатокъ нагревается нѣкоторое время до 110°, причѣмъ хромовоцеріевая соль разлагается съ образованіемъ окиси церія Se_2O_3 . При слѣдующемъ извлеченіи водою, соли лантана и дицима растворяются, въ остаткѣ же получается нерастворимая окись церія. Второй способъ отдѣленія заключается въ обработкѣ раствора солей этихъ элементовъ надсѣрноаммоніевой солью, осаждающей только церій въ видѣ основной соли.

Металлическій церій напоминает по виду желѣзо, и мало измѣняется на воздухѣ. При нагреваніи сгораетъ. Церій образуетъ два ряда солей: безцвѣтныя соли окиси церія, Ce_2O_3 и соли двуокиси церія CeO_2 , желтаго или буроватаго цвѣта. Въ соединеніяхъ типа CeO_2 церій оказывается четырехатомнымъ элементомъ (что подтверждается и существованіемъ фтористаго церія состава $\text{CeF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и принадлежитъ такимъ образомъ къ элементамъ четвертой группы періодической системы. При пропусканіи хлора въ щелочной растворъ солей окиси церія выделяется желтый осадокъ двуокиси церія CeO_2 .

Лантанъ можетъ быть отдѣленъ отъ дидима прибавленіемъ къ ихъ раствору ѣдкаго натра до тѣхъ поръ, пока фильтратъ не перестанетъ давать спектра поглощенія (см. выше). Въ осадкѣ получается дидимъ съ небольшою примѣсью лантана, фильтратъ же вовсе не содержитъ дидима. Лантанъ во всѣхъ своихъ соединеніяхъ трехатоменъ; окись лантана La_2O_3 и его соли въ чистомъ состояніи совершенно безцвѣтны.

Дидимъ считался долгое время элементомъ. *Ауэру фонъ-Вельсбаху* удалось раздѣлить его на два отдѣльныхъ элемента, названныя имъ празеодимомъ и неодимомъ. Для раздѣленія пользуются различной растворимостью ихъ двойныхъ солей съ сѣрнокалиевою солью въ концентрированномъ растворѣ сѣрнокалиевої соли. Соли празеодима зеленаго цвѣта и образуютъ зеленые растворы; соли неодима цвѣта аметиста, въ растворахъ розоваго цвѣта.

Скандій также трехатомный элементъ; онъ былъ предсказанъ *Менделѣевымъ* (218), подъ названіемъ экабора. По типу соединеній онъ принадлежитъ къ элементамъ группы алюминія; гидратъ окиси скандія $\text{Sc}(\text{OH})_3$ представляетъ собою студенистый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ щелочи.

Иттербій. Окись его Yb_2O_3 является главной составной частью эрбиевой земли (получаемой изъ эвиссита и гадолинита и содержащей кромѣ того окиси скандія, иттрія, эрбія и др.). Окись иттербія отдѣляется осторожнымъ прокаливаніемъ смѣси солей азотной кислоты (см. выше). Соли иттербія безцвѣтны и не даютъ спектра поглощенія.

Соли самарія желтаго цвѣта съ характернымъ спектромъ поглощенія ⁴⁾.

⁴⁾ Изъ перечисленныхъ здѣсь элементовъ скандій, иттрія и лантанъ находятъ мѣсто въ третьей группѣ періодической системы.

Что касается мѣста группы элементовъ рѣдкихъ земель, которая начинается съ $\text{Ce} = 140$ и кончается $\text{Yb} = 173$, въ періодической системѣ, то элементы эти, кромѣ церія, трудно помѣстить въ періодическую систему въ томъ видѣ, какъ она до сихъ поръ существовала. *Браунеръ* высказалъ предположеніе, что подобно тому, какъ въ восьмой группѣ по четыре элемента занимаютъ одно мѣсто въ системѣ, такъ и приведенные элементы рѣдкихъ земель составляютъ въ системѣ узелъ, или поясъ, и стоятъ на мѣстѣ IV—8, на которомъ до сихъ поръ стоялъ одинъ церій; поэтому *Браунеръ* предлагаетъ въ періодической системѣ элементовъ прямо переходить въ восьмой рядъ отъ Ce . etc. къ Ta , а именно восьмой рядъ считать:

Титанъ, цирконій и торій.

291. Эти рѣдкіе элементы принадлежатъ къ 4-ой группѣ періодической системы; титанъ и цирконій относятся къ углероду и кремнію, какъ кальцій и рубидій къ литію и натрію, и какъ кальцій и стронцій къ бериллію и магнеію. Титанъ и цирконій образуютъ еще окислы кислотнаго характера, торій же образуетъ только основные окислы.

Титанъ представляетъ большую аналогію съ кремніемъ; онъ часто встрѣчается совместно съ кремніемъ, но всегда въ незначительныхъ количествахъ. Титанъ можетъ быть полученъ въ свободномъ состояніи восстановленіемъ окиси при помощи алюминія. Онъ бѣлаго цвѣта, очень твердъ и трудно плавится; уд. вѣсъ его 4.87. Двуокись титана или титановый ангидридъ TiO_2 встрѣчается въ трехъ кристаллическихъ видоизмѣненіяхъ, — въ видѣ рутила, апатаза и брукита. — Хлористый титанъ $TiCl_4$ получается прокаливаніемъ смѣси двуокиси титана съ углемъ въ струѣ хлора и представляетъ собою жидкость, дымящую на воздухѣ, такъ какъ онъ разлагается влажностью воздуха на хлористый водородъ и титановую кислоту.

Титановая кислота $Ti(OH)_4$ выдѣляется въ видѣ бѣлаго, аморфнаго осадка амміакомъ изъ хлорнокислаго раствора ея солей, такъ какъ вѣд-ствіе слабо основнаго характера амміака и слабо кислотныхъ свойствъ титановой кислоты, титановоаммоніевая соль натрію разлагается гидролитически водою (239). Подобно кремневой и оловянной кислотамъ, титановая кислота легко образуетъ поликислоты (195). Въ щелочахъ она растворяется съ образованіемъ солей титановой кислоты, образующихся также при сплавленіи титановой кислоты со щелочами. Съ другой стороны титановая кислота растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ, и не выдѣляется изъ этого раствора при разбавленіи его водою, такъ какъ избытокъ сѣрной кислоты препятствуетъ гидролитическому разложенію. Извѣстны какъ высшія, такъ и низшія кислородныя соединенія титана. Высшій окиселъ TiO_3 , лимонножелтаго цвѣта, образуется при обработкѣ раствора титановой кислоты въ сѣрной кислотѣ перекисью водорода (38).

Цирконій встрѣчается въ природѣ главнымъ образомъ въ видѣ цирконя $ZrSiO_4$. Моассанъ получилъ непосредственно карбидъ цирконія CZr

Группы	0.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Рядъ 8-ой	He 128	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce. etc.	Ta 182	Wo 184
	Группы		VII.		VIII.		
Рядъ 8-ой	Ce etc. =	Co Pr	Nd Sa	Eu Gd	Tb Ho	Er	Tu Yb
	140—178 =	140 141	144 148	151 156	163? 165?	166?	171? 173

(Менделѣевъ, Основы химіи, 7-ое изд. стр. 530).

Eu = европій, Gd = гадолиній. Такимъ образомъ 8-ой рядъ составляется изъ 8-ого и 10-аго рядовъ, 9-ый рядъ, въ которомъ нѣтъ ни одного элемента, уничтожается, 11-ый рядъ дѣлается 9-ымъ, 12-ый рядъ дѣлается 10-ымъ.

Пер.

прокаливанием циркона в смеси с углем из сахара в электрической печи в продолжение 10 минут (1000 ампер и 40 вольт). Большая часть кремния при этом улетучивается. При обработке карбида хлором при темнокрасном калении получается хлористый цирконий $ZrCl_4$, относящийся к водѣ подобно хлористому титану и хлорному олову.

Гидратъ окиси цирконія $Zr(OH)_4$ выдѣляется аммиакомъ изъ кислыхъ растворовъ въ видѣ объемистаго осадка; онъ не растворяется въ щелочахъ, но при сплавленіи съ ними образуетъ соли состава Na_2ZrO_3 и Na_4ZrO_4 , разлагаемая водою. Основной характеръ гидрата окиси цирконія подтверждается и тѣмъ, что съ сѣрной кислотой онъ образуетъ соль состава $Zr(SO_4)_2$, которая можетъ быть перекристаллизована изъ воды. Окисъ цирконія ZrO_2 испускаетъ при сильномъ накаливаніи интенсивный свѣтъ и поэтому можетъ замѣнять известъ въ драммондовомъ свѣтѣ (13).

Торій получается въ настоящее время преимущественно изъ монацитоваго песка; онъ содержится кромѣ того въ арендальскомъ торитѣ; гидратъ окиси $Th(OH)_4$ нерастворимъ въ щелочахъ, сѣрноторіевая соль кристаллизуется съ 9 молекулами кристаллизационной воды.

Окиси торія и церія примѣняются при газокалильномъ освѣщеніи Ауэра. Тонкая хлопчатобумажная ткань (колпачекъ) пропитывается растворомъ азотноцеріевой и азотноторіевой солей, въ такой пропорціи, чтобы послѣ обжиганія на горѣлкѣ зола состояла изъ 98—99% окиси торія и 2—1% окиси церія. Скелетъ золы, получаемый послѣ обжиганія и сохраняющій первоначальную форму ткани въ видѣ колпачка, выдѣляетъ при накаливаніи бунзеновской горѣлкой интенсивный свѣтъ, по всей вѣроятности вслѣдствіе того, что онъ даетъ лишь немного красныхъ лучей и лучей съ большей длиною волны, но очень много лучей съ болѣе короткой длиною волны; такимъ образомъ лишь малая часть энергіи затрачивается на испусканіе лучей, дающихъ мало свѣта. Но затѣмъ оказалось, что колпачокъ (называемый также сѣткою), состоящій изъ одной только окиси церія или одной окиси торія, даетъ мало свѣта, — точно также и колпачки, содержащіе эти окислы въ другихъ пропорціяхъ. Что касается колпачковъ изъ чистой окиси церія, то количество ея въ этомъ случаѣ настолько велико, что она не можетъ быть доведена пламенемъ до полного накаливанія. Аналогичное явленіе наблюдается и на обыкновенномъ коптящемъ пламени (т. е. содержащемъ большой избытокъ частицъ угля), — оно даетъ меньше свѣта, чѣмъ некоптящее пламя. Съ другой стороны доказано, что свѣтъ испускается не окисью торія, такъ какъ колпачекъ, состоящій изъ окиси церія съ 1—2%-ами окиси торія, также даетъ мало

свѣта. Можно поэтому предположить, что въ колпачкахъ окись церія въ мелко раздробленномъ состояніи распредѣлена по поверхности окиси торія, являющейся дурнымъ проводникомъ тепла, и такъ какъ масса окиси церія не велика, то она и накаляется пламенемъ до весьма высокой температуры, требуемой для выдѣленія обильнаго свѣта,—спла же свѣта пламени увеличивается приблизительно пропорціонально пятой степени температуры.

Въ электрическихъ калильныхъ лампахъ *Нернста* электрическимъ токомъ накаливается стерженецъ, состоящій изъ глазурованной смѣси рѣдкихъ земель Zr, Th, Yt, Ce и т. д.). Оба конца стержня соединяются съ проволоками, черезъ которыя пропускается токъ. Если же его нагрѣть (даже спичкой), то при достаточной разности потенциаловъ черезъ него проходитъ сначала слабый токъ, затѣмъ, по мѣрѣ разогреванія стержня этимъ слабымъ токомъ, количество проходящаго тока все болѣе увеличивается, стержень все болѣе разогревается и наконецъ, въ сравнительно короткое время онъ накаливается до бѣла и даетъ яркій свѣтъ. Замѣчательно въ этой лампѣ то, что вещество, являющееся непроводникомъ электричества при обыкновенной температурѣ, дѣлается проводникомъ при высокихъ температурахъ. Лампа снабжена автоматическимъ электрическимъ зажигателемъ, состоящимъ изъ проволоки, которою обмотанъ стержень, такъ что посторонняго нагрѣванія не требуется. По *Нернсту* стержень въ его лампѣ проводитъ токъ электролитически, но не подобно металламъ, доказательствомъ чему служить между прочимъ и то обстоятельство, что электропроводность металловъ съ повышеніемъ температуры уменьшается, электропроводность же электролитовъ съ повышеніемъ температуры увеличивается, какъ и въ лампочкахъ *Нернста*; далѣе, при продолжительномъ пропусканіи черезъ эту лампочку постоянного тока, на одномъ изъ концовъ стержня выдѣляются металлы.

Нернстъ нашелъ, что ниже 1700° чистыя окиси слабо проводятъ токъ, тогда какъ смѣси ихъ хорошо его проводятъ. Это явленіе вполне аналогично электропроводности водныхъ смѣсей. Чистая вода тока не проводитъ, чистый хлористый водородъ также его не проводитъ; электропроводностью обладаетъ только ихъ смѣсь. Чистая окись торія не проводитъ тока, чистая магnezія его также не проводитъ, смѣсь же ихъ уже обладаетъ свойствомъ электропроводности.

Торій принадлежитъ къ числу радиоактивныхъ элементовъ; онъ выдѣляетъ эманацию, которая даетъ индуцированную радиоактивность. Характерно время, по истеченіи котораго излученіе уменьшается на половину, а именно для эманации это наступаетъ черезъ 55 секундъ, а для индуцированной радиоактивности черезъ 11 часовъ,—эти числа отличаются, какъ видно, отъ данныхъ для радія и его продуктовъ распада. *Римзаю* и *Гану* удалось выдѣлить изъ окиси торія вещество, въ нѣсколько сотъ тысячъ разъ болѣе активное, чѣмъ самъ торій, образующіеся изъ торія и названный имъ радіоторіемъ.

Ванадій, ніобій, танталъ.

202. По свойствамъ и типамъ соединений эти рѣдкіе элементы принадлежатъ къ группѣ азота и фосфора (V-ой группѣ); какъ и въ другихъ группахъ, металлическій характеръ ихъ проявляется все рѣзче, съ увеличеніемъ атомнаго вѣса.

Ванадій встрѣчается въ нѣкоторыхъ желѣзныхъ рудахъ и въ видѣ ванадинита, свинцовой соли ванадіевой кислоты и отличается разнообразіемъ типовъ соединений. Извѣстны, напр., хлористыя соединения состава VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 и VCl_5 . Получена также хлорокись ванадія $VOCl_3$, разлагаемая водою подобно хлорокиси фосфора. Высшій окисель, ванадіевый ангидридъ V_2O_5 , представляетъ собою бурій порошокъ и обладаетъ ясно выраженными свойствами кислотнаго ангидрида; образуетъ соли, производныя кислотъ H_3VO_4 (ортованадіевой кислоты) и H_2VO_4 (метаванадіевой кислоты), т. е. ванадіевый ангидридъ V_2O_5 аналогиченъ P_2O_5 .

Метаванадіевоаммоніевая соль NH_4VO_3 нерастворима въ растворѣ нашатыря, чѣмъ и пользуются при выдѣленіи ванадія изъ рудъ. Для этой цѣли руда сплавляется съ ѣдкимъ натромъ и селитрой, причемъ образуется ванадіевонатріевая соль, извлекаемая затѣмъ водою. Если насытить этотъ растворъ нашатыремъ, то черезъ нѣкоторое время выдѣляется метаванадіевоаммоніевая соль въ видѣ кристаллическаго осадка. При прокаливаніи она образуетъ ванадіевый ангидридъ V_2O_5 , что является вмѣстѣ съ тѣмъ характерной реакціей на ванадіевую кислоту.

Ніобій и танталъ образуютъ легучія хлористыя соединения $NbCl_3$ и $TaCl_5$, разлагаемые водою (подобно PCl_3). Характерны для этихъ элементовъ главнымъ образомъ двойныя фтористыя соединения состава $2KF.NbOF_3$ и $2KF.TaF_5$; первое соединеніе легко растворимо въ водѣ, второе—трудно растворяется. Этими соединеніями пользуются для отдѣленія ніобія и тантала. Окислы Nb_2O_5 и Ta_2O_5 даютъ съ основаніями соли ніобіевой кислоты H_3NbO_4 и танталовой кислоты H_3TaO_4 . Ніобій получается въ свободномъ состояніи посредствомъ прокаливанія ніобіевой кислоты съ углемъ изъ сахара въ электрической печи. Онъ содержитъ до 3%—опъ углерода. Кислоты на него не дѣйствуютъ; по свойствамъ онъ болѣе напоминаетъ боръ и кремній, чѣмъ металлы.

Руды титала (колумбитъ, неотанталитъ) встрѣчаются въ относительно большихъ количествахъ въ Америкѣ, Швеціи, Австраліи и Франціи.

Въ послѣднее время танталъ получилъ значеніе благодаря его примѣненію для электрическихъ калильныхъ лампъ. Такъ какъ температура плавленія тантала выше 2300° , то тонкая танталовая проволока въ вакуумѣ электрическимъ токомъ нагревается до очень высокой температуры и испускаетъ интенсивный свѣтъ, расходуя очень немного тока. Металлическій танталъ получается посредствомъ накаливанія дѣйствіемъ электрическаго тока въ вакуумѣ его четырехоксида, которая при этомъ распадается на составныя части.

Х р о м ъ.

293. Хромъ встрѣчается главнымъ образомъ въ видѣ хромистаго желѣзняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (на Уралѣ), рѣже въ видѣ красной свинцовой руды PbCrO_4 . Соединенія хрома получаютъ исключительно изъ хромистаго желѣзняка, который для этой цѣли тщательно измелчается и прокаливается со щелочами, причемъ образуются соли хромовой кислоты, извлекаемыя затѣмъ водою.

Хромъ былъ извѣстенъ уже давно; въ совершенно чистомъ состояніи полученъ въ большихъ количествахъ впервые въ 1894 году *Моассаномъ*, восстановленіемъ окиси хрома Cr_2O_3 при помощи угля въ электрической печи. Проще онъ получается по способу *Гольдшмидта* (284) восстановленіемъ окиси хрома алюмициевыми опилками. При избыткѣ окиси хрома, металлическій хромъ получается въ совершенно чистомъ состояніи, безъ примѣси алюминія, обладаетъ блестящею поверхностью, хорошо полируется, не плавится въ пламени гремучаго газа, но надѣло сплавляется въ электрической печи; на стеклѣ онъ не даетъ черты, хотя карбидъ C_2Cr_3 , чертитъ даже кварцъ и топазъ. При обыкновенной температурѣ обладаетъ свойствами благороднаго металла; т. е. на воздухѣ нѣсколько не измѣняется. *Оствальдъ* наблюдалъ характерное явленіе при раствореніи хрома въ разведенныхъ кислотахъ, заключающееся въ періодичности выдѣленія водорода: послѣ энергичнаго выдѣленія водорода въ теченіе нѣсколькихъ минутъ реакція на нѣсколько минутъ почти прекращается. Не всѣ образцы металлическаго хрома даютъ это явленіе; причина этого еще не выяснена.

Хромъ образуетъ соединенія закиси хрома CrO , окиси хрома Cr_2O_3 и хромоваго ангидрида CrO_3 .

Соединенія закиси хрома.

Соединенія закиси хрома обладаютъ свойствомъ легко поглощать кислородъ и переходить въ соединенія окиси хрома; поэтому ихъ можно сохранять только при полномъ отсутствіи доступа воздуха. Растворъ хлористаго хрома CrCl_3 получается возстановленіемъ хлорнаго хрома Cr_2Cl_6 цинкомъ и сѣрной кислотой; красивый синій цвѣтъ его легко переходитъ въ зеленый въ присутствіи кислорода. При вливаніи раствора хлористаго хрома въ насыщенный растворъ уксуснонатріевой соли, происходитъ выдѣленіе уксуснохромовой соли закиси хрома въ видѣ краснаго кристаллическаго осадка; эта соль на воздухѣ измѣняется гораздо менѣе другихъ солей закиси хрома, можетъ поэтому служить для приготовленія другихъ закисныхъ соединеній хрома. Гидратъ закиси хрома $\text{Cr}(\text{OH})_2$ желтаго цвѣта.

Соединенія окиси хрома.

294. Окись хрома Cr_2O_3 образуется при прокаливаніи хромоваго ангидрида CrO_3 или хромовоаммоніевой соли (107). Въ кристаллическомъ видѣ получается при пропусканіи хлористаго хрома CrO_2Cl_2 черезъ раскаленную до красна трубку. Аморфное видоизмѣненіе окиси хрома зеленаго цвѣта, кристаллическое — чернаго цвѣта. Прокаленная окись хрома нерастворима въ кислотахъ. При сплавленіи съ силикатами окись хрома окрашиваетъ ихъ въ красивый зеленый цвѣтъ, вслѣдствіе чего и примѣняется для окрашиванія стекла и фарфора.

Гинетова зелень, зеленое красящее вещество, готовится сплавленіемъ двухромовокалиевой соли (1 вѣс. часть) съ борной кислотой (3 вѣс. части). При обработкѣ сплава водою въ растворъ переходитъ борнокалиевая соль, въ осадкѣ получается красящее вещество состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Гидрогель окиси хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ осаждается изъ раствора солей окиси хрома амміакомъ; онъ свѣтлосиняго цвѣта, но растворяется въ ѣдкомъ кали и ѣдкомъ натрѣ съ зеленымъ цвѣтомъ; при кипяченіи такого раствора осаждается окись хрома съ меньшимъ содержаніемъ воды и другого цвѣта. Образованіемъ этой окиси съ меньшимъ содержаніемъ воды можно объяснить появленіе осадка, если только допустить, что въ ея присутствіи растворъ дѣлается насыщеннымъ при меньшей концентраціи іоновъ хрома,

чѣмъ при болѣе гидратированной окиси, вслѣдствіе чего получается щелочный растворъ, пересыщенный окисью съ меньшимъ содержаніемъ воды, которая поэтому и осаждается. Растворимость гидрата окиси хрома въ щелочахъ указываетъ на его слабо кислотный характеръ; съ другими металлами онъ также образуетъ соединенія, аналогичныя алюминатамъ, являющіяся большей частью производными гидрата состава CrO.OH , — напр., природный хромистый желѣзнякъ.

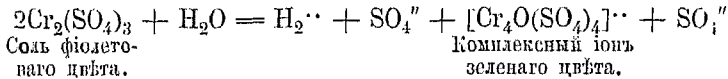
Гидратъ окиси хрома представляетъ собою слабое основаніе, и потому не образуетъ солей со слабыми кислотами, — угольной, сѣрнистой кислотой и др.

Хлорный хромъ CrCl_3 получается прокаливаніемъ смѣси окиси хрома съ углемъ въ струѣ хлора, причѣмъ онъ возгоняется въ видѣ блестящихъ, фіолетовыхъ кристаллическихъ пластинокъ. Приготовленный такимъ образомъ хлорный хромъ растворяется въ холодной водѣ весьма медленно, но если онъ содержитъ слѣды хлористаго хрома, раствореніе происходитъ быстро даже при обыкновенной температурѣ. По *Оствальду* мы имѣемъ здѣсь случай каталитическаго ускоренія скорости растворенія. Получается растворъ зеленого цвѣта; при выпариваніи его видѣляются зеленые кристаллы состава $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$, расплывающіеся на воздухъ. Тѣ же кристаллы получаютъ изъ раствора гидрогеля въ соляной кислотѣ. Плотность пара безводнаго хлорнаго хрома при 1200° — 1300° отвѣчаетъ формулѣ CrCl_3 .

Сѣрнохромовая соль $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, подобно другимъ солямъ хрома (азотнокислой соли, квасцамъ и др.), растворяется въ холодной водѣ съ фіолетовымъ цвѣтомъ, переходящимъ при нагреваніи растворовъ въ зеленый цвѣтъ. При охлажденіи растворъ сѣрнохромовой соли очень медленно, растворы другихъ солей быстро дѣляются снова фіолетовыми. При медленномъ испареніи при комнатной температурѣ соли окиси хрома видѣляются изъ фіолетовыхъ растворовъ въ кристаллическомъ состояніи, напр., сѣрнохромовая соль съ 15 молекулами кристаллизаціонной воды; изъ зеленыхъ же растворовъ при испареніи получаютъ только аморфныя массы.

Явленіе перехода цвѣтовъ изучалось главнымъ образомъ на растворахъ сѣрнохромовой соли, такъ какъ ея зеленое видоизмѣненіе оказывается наиболѣе прочнымъ. Выяснено, что переходъ цвѣтовъ обуславливается реакціей отщепленія сѣрной кислоты (одной моле-

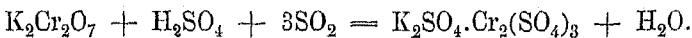
кулы изъ двухъ молекулъ соли), сопровождаемаго образованіемъ комплексной зеленой хромосѣрной кислоты, т. е. вещества съ комплекснымъ іономъ хромосѣрной кислоты, не дающимъ реакціи ни на хромъ, ни на сѣрную кислоту. Такъ, напр., изъ зеленого раствора хлористый барій осаждаетъ только одну треть всей сѣрной кислоты, содержащейся въ первоначальномъ фіолетовомъ растворѣ въ видѣ іоновъ SO_4 . Реакцію перехода фіолетоваго раствора въ зеленый можно, слѣдовательно, выразить уравненіемъ:



Хлористый барій осаждаетъ въ зеленомъ растворѣ только іоны SO_4 свободной сѣрной кислоты и поставленные въ скобокъ во второй части уравненія, въ фіолетовомъ же растворѣ осажденіе сѣрной кислоты полное. Хромосѣрныя кислоты при достаточномъ разбавленіи такъ же сильно іонированы, какъ и сама сѣрная кислота.

Аналогичное явленіе наблюдается и на хлорномъ хромѣ $CrCl_3$. Фіолетовый растворъ его можетъ быть полученъ при обработкѣ фіолетоваго раствора сѣрнокромовой соли теоретическимъ количествомъ хлористаго барія. Изъ этого фіолетоваго раствора хлорнаго хрома азотносеребряная соль осаждаетъ весь хлоръ при обыкновенной температурѣ въ видѣ хлористаго серебра. Если же прокипятить растворъ и затѣмъ охладить его, то азотносеребряная соль осаждаетъ при обыкновенной температурѣ только одинъ изъ трехъ атомовъ хлора, остальные же два атома хлорнаго хрома, какъ и при сѣрнокромовой соли, входятъ въ составъ образующагося при кипяченіи комплекснаго іона.

Хромовые квасцы $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ приготавливаются удобнѣе всего пропусканіемъ сѣрнистаго газа въ подкисленный сѣрною кислотою растворъ двухромовокаліевой соли:



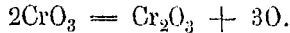
Ихъ можно получить въ видѣ крупныхъ октаэдрическихъ кристалловъ величиною въ нѣсколько сантиметровъ.

Хромовая кислота и ея производныя.

295. Хромовый ангидридъ CrO_3 образуетъ, какъ и сѣрный ангидридъ SO_3 , соли состава M_2CrO_4 ; но въ то время, какъ для

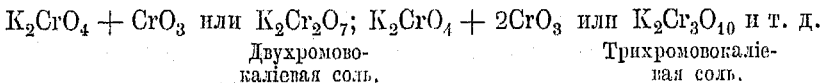
сѣрнаго ангидрида извѣстна и соответственная кислота H_2SO_4 , кислота H_2CrO_4 неизвѣстна. При прибавленіи кислоты къ солямъ хромовой кислоты выдѣляется непосредственно хромовый ангидридъ CrO_3 , такъ какъ кислота H_2CrO_4 тотчасъ же распадается на воду и хромовый ангидридъ. Соли хромовой кислоты изоморфны съ соответственными солями сѣрной кислоты.

Для полученія хромоваго ангидрида къ крѣпкому раствору двуххромовакаліевой соли прибавляютъ концентрированную сѣрную кислоту; хромовый ангидридъ выдѣляется при этомъ въ видѣ длинныхъ ромбическихъ иглъ краснаго цвѣта, не расплывающихся на воздухѣ, если онѣ не содержатъ свободной сѣрной кислоты. Хромовый ангидридъ легко растворяется въ водѣ. При нагреваніи до 250° онъ разлагается на окись хрома и свободный кислородъ:



Хромовой ангидридъ представляетъ собою очень сильный окислитель; растворъ его нельзя фильтровать черезъ бумагу, такъ какъ хромовымъ ангидридомъ она энергично окисляется и разрушается. Если приливать по каплямъ крѣпкій спиртъ къ хромовому ангидриду, спиртъ воспламеняется, хромовый же ангидридъ восстанавливается до окиси хрома; соляная кислота окисляется хромовымъ ангидридомъ въ хлоръ и воду, сѣрнистая кислота—въ сѣрную кислоту. Если пропускать безводный амміакъ надъ кристаллами хромоваго ангидрида, амміакъ загорается, хромовый ангидридъ восстанавливается до окиси хрома. При нагреваніи хромоваго ангидрида съ сѣрной кислотой выдѣляется кислородъ и образуется сѣрнохромовая соль. Сѣроводородъ восстанавливаетъ водный растворъ хромоваго ангидрида съ выдѣленіемъ сѣры. Хромовый ангидридъ обладаетъ также нѣкоторыми свойствами такихъ перекисей, какъ PbO_2 , $ВаO_2$ и др.

Наряду съ нормальными солями хромовой кислоты, какъ, напр., K_2CrO_4 , извѣстны кислыя соли, напр., двуххромовакаліевая (въ водномъ растворѣ двуххромовакаліевая соль въ значительной степени разложена на хромовакаліевую соль и CrO_3), трихромовакаліевая и т. д., представляющія собою соединенія 1 молекулы средней соли съ 1 или нѣсколькими молекулами хромоваго ангидрида:



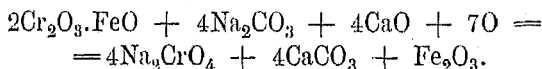
Если къ раствору 2 молекулъ нормальной хромовокалиевой соли прибавить 1 мол. сѣрной кислоты, желтый цвѣтъ нормальной соли переходитъ въ красный цвѣтъ двуххромовокалиевой соли; ионъ CrO_4 отдаетъ ионамъ водорода образующейся при этомъ свободной хромовой кислоты свой электрическій зарядъ и одинъ атомъ водорода; въ результатѣ получается вода, и образуется новый, красный ионъ Cr_2O_7 :



Кислыя соли хромовой кислоты, вслѣдствіе такого возстановляющаго дѣйствія ионовъ Н на ионы CrO_4 , не существуютъ; по той же причинѣ неизвѣстна и свободная хромовая кислота H_2CrO_4 ¹⁾.

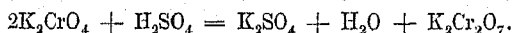
Хромовая кислота представляетъ собою слабую кислоту, такъ какъ ея нерастворимыя въ водѣ соли (Ba, Pb, Ag), легко растворяются въ сильныхъ кислотахъ (146).

Щелочныя соли хромовой кислоты образуются при сплавленіи соединеній хрома со щелочными солями угольной кислоты и какимъ либо окислителемъ; прибавленіе окислителя оказывается излишнимъ, если вести реакцію при достаточномъ доступѣ кислорода воздуха, постоянно перемѣшивая сплавленную массу. Въ технику по этому способу хромистый желѣзнякъ перерабатываютъ на хромовокалиевую или хромовонатріевую соль, обжигая его въ пламенной печи при температурѣ выше 1000° съ содой и известью (последняя прибавляется для того, чтобы масса оставалась пористою):



Полученная такимъ путемъ хромовонатріевая соль выщелачивается водою, съ прибавленіемъ сѣрной кислоты; при выпариваніи раствора выдѣляются кристаллы двуххромовонатріевой соли $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которая обильнымъ разложеніемъ съ хлористымъ калиемъ

¹⁾ То же уравненіе безъ ионовъ имѣетъ слѣдующій видъ:

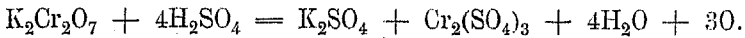


Двуххромовокалиевая соль аналогична по составу пироксѣрионатріевой соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, поэтому ее можно разсматривать какъ пироксоль, отвѣчающую несущей кислотой хромовокалиевой соли KHCrO_4 , т. е.



переводится въ двуххромокалиевую соль (хромпикъ). Окисленіе происходитъ значительно легче при замѣнѣ соды (Na_2CO_3) ѣдкимъ кали (KOH), такъ какъ расплавленное ѣдкое кали, повидимому, обладаетъ способностью поглощать кислородъ воздуха съ образованіемъ перекиси, и потому представляетъ собою болѣе энергичный переноситель кислорода чѣмъ сода. Окисленіе происходитъ въ этомъ случаѣ нацѣло уже при 500° .

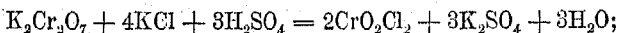
Сѣрноокислый растворъ двуххромокалиевой соли часто примѣняется въ качествѣ окислителя, причемъ двуххромокалиевая соль восстанавливается въ сѣрнокромовую соль, образующую съ сѣрнокалиевой солью хромовые квасцы:



Важной задачей техники является обратное полученіе хромовой кислоты изъ такого раствора сѣрнокромовой соли. На заводѣ въ Гехстѣ его подвергаютъ электролізу между свинцовыми электродами въ ваннѣ съ діафрагмой (пористой перегородкой между электродами). На анодѣ въ этомъ случаѣ образуется хромовая кислота, на катодѣ выдѣляется водородъ. Одновременно съ этимъ происходитъ измѣненіе концентраціи сѣрной кислоты по обѣ стороны діафрагмы; у анода концентрація сѣрной кислоты увеличивается, у катода она уменьшается. Растворъ, образующійся у анода, можно непосредственно примѣнять для реакцій окисленія. При этомъ хромовая кислота снова восстанавливается до окиси хрома Cr_2O_3 : этотъ восстановленный растворъ вводится въ катодное отдѣленіе, прежній же растворъ изъ катоднаго отдѣленія переводится въ анодное. Если пропускать токъ въ обратномъ направленіи, новый анодный растворъ, содержащій теперь больше сѣрной кислоты, чѣмъ катодный растворъ, отдаетъ свой избытокъ сѣрной кислоты въ анодное отдѣленіе. Такимъ образомъ избѣгается накопленіе избытка сѣрной кислоты и однимъ и тѣмъ же растворомъ можно много разъ пользоваться для реакцій окисленія.

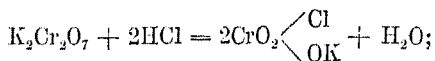
Среднія соли хромовой кислоты желтаго цвѣта (за исключеніемъ красной хромовосеребряной соли Ag_2CrO_4), кислыя соли краснаго цвѣта. Хромовосвинцовая соль PbCrO_4 нерастворима въ водѣ и примѣняется въ качествѣ краски (желтый кронъ).

При нагреваніи двуххромокалиевой соли съ хлористымъ калиемъ и сѣрной кислотой перегоняется темнокрасная жидкость состава $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, кипящая при 117° , представляющая собою хлорангидридъ хромовой кислоты и извѣстная подъ названіемъ хлористаго хромгла:



Водю это соединеніе разлагается на хромовый ангидридъ и хлористый водородъ. Первый хлорангидридъ хромовой кислоты $\text{CrO}_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ извѣстенъ

только въ видѣ солей. Его калиевая соль образуется при нагреваніи двуххромокалиевой соли съ концентрированной соляной кислотой:



и кристаллизуется въ красныхъ призмахъ.

При сѣщеніи раствора хромовой кислоты съ избыткомъ перекиси водорода, получается красивое синее окрашиваніе, которое при взбалтываніи раствора съ эфиромъ переходитъ въ эфиръ. Окрашиваніе это обуславливается образованіемъ падхромовой кислоты амміачная соль которой $\text{NH}_4\text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ получена въ видѣ фіолетово-чернаго порошка, налмипающаго собою измельченную марганцовокалиевую соль. Въ концентрированномъ водномъ растворѣ она быстро разлагается съ выдѣленіемъ кислорода и образованіемъ двуххромово-аммоніевой соли.

Извѣстны также соли K_2CrO_8 , Na_2CrO_8 , т. е. производныя еще высшаго кислороднаго соединенія хрома.

Молибденъ.

296. Этотъ сравнительно рѣдкій элементъ встрѣчается въ природѣ въ видѣ молибденоваго блеска MoS_2 и желтой свинцовой руды PbMoO_4 ; для полученія молибденовыхъ препаратовъ служитъ исключительно молибденовый блескъ, превращаемый для этой цѣли обжиганіемъ въ молибденовый ангидридъ MoO_3 .

Свободный молибденъ получается изъ окисловъ или изъ хлористыхъ соединеній, возстановленіемъ ихъ въ струѣ водорода при краснокальильномъ жарѣ, въ видѣ порошка сѣростальнаго цвѣта, очень трудно плавящагося; сплавленный молибденъ обладаетъ свойствами металловъ, имѣетъ серебристый блескъ; уд. вѣсъ его 8.6. При прокалываніи на воздухѣ переходитъ въ молибденовый ангидридъ MoO_3 . Соляная и разведенная сѣрная кислоты на него не дѣйствуютъ, но онъ легко растворяется въ азотной и крѣпкой сѣрной кислотахъ.

Молибденъ образуетъ много разнообразныхъ соединеній: изъ числа ихъ можно упомянуть о слѣдующихъ. Кромѣ окисловъ Mo_2O_3 (слабое основаніе) и MoO_2 (безразличный окисель) извѣстно соединеніе MoO_3 , трехокись молибдена или молибденовый ангидридъ, аналогичный по свойствамъ и составу хромовому ангидриду. Онъ представляетъ собою бѣлый порошокъ, желтѣющій при нагреваніи, очень мало растворимый въ водѣ; съ ѣдкими щелочами онъ образуетъ соли и обладаетъ еще въ большей степени, чѣмъ хромовый ангидридъ, способностью образовать полимолибденовыя кислоты и

соответственные соли, напр., состава $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ (гептамолибденовоаммиачная соль, производная кислоты $7\text{H}_2\text{MoO}_4 - 4\text{H}_2\text{O}$). Изъ раствора солей молибденовой кислоты отъ прибавленія крѣпкихъ кислотъ выдѣляются бѣлыя кристаллическія пластинки молибденовой кислоты H_2MoO_4 , растворимой въ избыткѣ крѣпкихъ кислотъ. Растворъ, получаемый такимъ образомъ при дѣйствіи избытка азотной кислоты на молибденовоаммоніевую соль, служитъ реактивомъ на фосфорную кислоту, образующую съ нимъ при нагреваніи желтый кристаллическій осадокъ состава $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (ср. 146).

Изъ хлористыхъ соединений извѣстны MoCl_3 , MoCl_4 и MoCl_5 ; въ хлорокисляхъ состава MoOCl_4 и MoO_2Cl_2 молибденъ является шестнадцатымъ элементомъ.

Хлористое соединеніе состава MoCl_2 по *Мутману* не существуетъ, (какъ и окисель MoO), но извѣстенъ хлористый молибденъ состава Mo_3Cl_6 , съ дватомнымъ комплексомъ Mo_3Cl_4 .

Одною изъ характерныхъ реакцій на молибденовую кислоту служитъ восстановление ея цинкомъ и сѣрной кислотой, причемъ сначала получается синее окрашиваніе (соль молибденовой кислоты и окиси молибдена), которое быстро переходитъ въ зеленое, и затѣмъ въ коричневое, вслѣдствіе образованія соли окиси молибдена Mo_2O_3 .

В о л ь ф р а м ь .

297. Вольфрамъ встрѣчается преимущественно въ видѣ минераловъ шельита CaWO_4 , вольфрамита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ и гюбнерита MnWO_4 . Металлическій вольфрамъ получается въ чистомъ видѣ восстановленіемъ чистой вольфрамовой кислоты по Гольдшмидту, алюминіевыми опилками (284). Получаемая при этомъ температура недостаточно высока для выдѣленія вольфрама въ видѣ королька. *Стевенягену* удалось повысить температуру реакціи прибавленіемъ къ реагирующей смѣси жидкаго воздуха, до такой степени, что выдѣляющіяся частички вольфрама сплавляются въ корольки. Получаемый такимъ образомъ металлъ, уд. вѣсъ 16,6, не содержитъ примѣсей, ковокъ и чертитъ стекло; твердость увеличивается при содержаніи въ немъ углерода. На воздухѣ вольфрамъ не измѣняется; сѣрная кислота, соляная кислота, царская водка и плавиковая кислота дѣйствуютъ на него слабо, смѣсь плавиковой кислоты съ азотной быстро его растворяютъ. Въ сплавленномъ бѣдомъ кали вольфрамъ медленно растворяется съ выдѣленіемъ водорода. Вольфрамъ находитъ примѣненіе въ металлургіи желѣза, такъ какъ незначительное содержаніе его сильно повышаетъ твердость стали (вольфрамовая сталь).

Подобно хрому и молибдену, вольфрамъ образуетъ соединенія различныхъ типовъ. Известны хлористыя соединенія состава WCl_2 , WCl_4 , WCl_5 , WCl_6 ; низшія соединенія получаютъ нагреваніемъ WCl_6 въ струѣ водорода или углекислоты; шестихлористый вольфрамъ WCl_6 получается дѣйствіемъ хлора на металлическій вольфрамъ и представляетъ собой чернофіолетовую кристаллическую массу, переходящую отъ дѣйствія воды въ вольфрамовый ангидридъ WO_3 .

Вольфрамовый ангидридъ WO_3 получается при осажденіи горячаго раствора какой либо соли вольфрамовой кислоты азотной кислотою; нерастворимъ въ водѣ и кислотахъ, растворяется въ щелочахъ. На холоду изъ раствора солей вольфрамовой кислоты при дѣйствіи кислотъ выдѣляется осадокъ вольфрамовой кислоты $WO(OH)_4 (= W(OH)_6 - H_2O)$, обладающей способностью, подобно хромовой и молибденовой кислотамъ, образовывать поликислоты; подобно молибденовой кислотѣ она образуетъ съ фосфорной и мышьяковой кислотами комплексныя фосфорновольфрамовыя и мышьяковольфрамовыя кислоты. Характерна слѣдующая реакція соединеній вольфрама; при обработкѣ раствора солей вольфрама соляной кислотой получается желтоватый осадокъ вольфрамоваго ангидрида WO_3 ; если затѣмъ прибавить хлористаго олова и нагрѣть жидкость, получается красивый синий растворъ соединенія W_2O_6 .

У р а н ъ.

298. Главнымъ источникомъ для полученія соединеній урана служитъ урановая смоляная руда U_3O_8 , почти всегда содержащая примѣсь желѣза. Металлическій уранъ получается нагреваніемъ хлористаго урана съ натріемъ, электролизомъ хлористаго урана или же восстановленіемъ окиси урана углемъ въ электрической печи; уранъ серебристоблѣаго цвѣта; уд. вѣсъ его 18.7. Въ электрической печи онъ улетучивается легче желѣза. Въ видѣ мелкаго поронка загорается въ струѣ кислорода уже при 170° , и медленно разлагаетъ воду при обыкновенной температурѣ. При 1000° уранъ соединяется съ азотомъ съ образованіемъ азотистаго урана, желтаго цвѣта. Карбидъ урана C_3U_2 , получаемый въ электрической печи изъ окиси урана и угля, разлагается водою съ выдѣленіемъ кромѣ болотнаго газа CH_4 различныхъ другихъ твердыхъ и жидкихъ углеводородовъ.

Уранъ образуетъ два ряда соединеній: въ соединеніяхъ записи онъ четырехатоменъ (UX_4), въ окисныхъ соединеніяхъ шестиатомнъ (UX_6); Закисныя соединенія легко переходятъ въ окисныя. Закись урана UO , имѣетъ исключительно основной характеръ; образуется при прокалываніи другихъ окисловъ въ струѣ водорода и считалась вначалѣ элементомъ-ураномъ.

Окись урана UO_2 представляетъ собою желтый порошокъ, получаемый при прокалываніи азотноурановой соли. Гидратъ окиси урана $U(OH)_6$ не вѣстенъ, но известны соли, отвѣчающія гидрату состава $U(OH)_6 - 2H_2O = UO_2 \cdot (OH)_2$, въ которыхъ UO_2 представляетъ собой двуатомный радикалъ, отвѣчающій двуатомнымъ металламъ и называемый ураниломъ; соли его называются солями уранила. Азотнокислый ураниль $UO_2(NO_3)_2$ кристаллизуется съ 6 мол. кристаллизационной воды въ видѣ зеленоватожелтыхъ

призмъ. Окись урана UO_2 обладаетъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ также кислотными свойствами. Если къ раствору соли уранила прибавить фѣдкаго кали или фѣдкаго натра, получаются желтые осадки урановощелочныхъ солей $K_2U_2O_7$ и $Na_2U_2O_7$, растворимые въ кислотахъ. Урановую смоляную руду можно разсматривать какъ соль урановой кислоты и закиси урана: $U_3O_8 = 2UO_3 \cdot UO_2$. Какъ закись, такъ и окись урана при прокалываніи на воздухѣ переходятъ въ соединеніе U_3O_8 . Соли урана применяются для соображенія стеглу красивой желтоватозеленой флюоресценціи. — Соли уранила открываются по бѣлому осадку при дѣйствіи углекислоти, растворимому въ избыткѣ реактива, и по красноватобурому осадку отъ дѣйствія желтой снѣжной соли.

Обзоръ группы хрома.

299. Элементы хромъ, молибденъ, вольфрамъ и уранъ образуютъ естественную группу элементовъ четныхъ рядовъ VI группы періодической системы. Кислоты ихъ имѣютъ составъ H_2RO_4 . Цѣлый рядъ солей ихъ изоморфенъ между собою и съ солями сѣрной кислоты. Крѣпость кислотъ, какъ и въ другихъ рядахъ, уменьшается съ увеличеніемъ атомнаго вѣса. Далѣе для всѣхъ элементовъ этой группы характерно разнообразіе типовъ соединеній, что наблюдалось и у сѣры.

Физическія свойства этихъ элементовъ изучены еще недостаточно; нѣкоторые изъ нихъ сопоставлены въ слѣдующей таблицѣ:

	Cr	Mo	W	U
Атомный вѣсъ . . .	52.1	96.6	184	239.5
Удельный вѣсъ . . .	6.7	8.6	16.6	18.7
Цвѣтъ	бѣлый	бѣлый	бѣлый	бѣлый
Температура плавленія	для	всѣхъ	очень	высока

Летучесть этихъ элементовъ уменьшается съ возрастаніемъ атомнаго вѣса, какъ видно изъ слѣдующихъ опытовъ *Моассана*: при 110 вольтахъ и 500 амперахъ въ 5 минутъ перегонялось 38 грм. хрома; при 110 вольтахъ и 700 амперахъ въ 20 минутъ перегонялось 56 грм. молибдена; при 110 вольтахъ и 800 амперахъ 25 грм. вольфрама въ 20 минутъ и при 110 вольтахъ и 700 амперахъ 15 грм. урана въ 5 минутъ.

Марганецъ.

300. Марганецъ очень распространенъ въ природѣ; важнѣйшіе марганцовые минералы — перекись марганца или пиролюзитъ MnO_2 , гаусманитъ Mn_3O_4 и марганцовый шпатъ $MnCO_3$.

Металлическій марганецъ находитъ примѣненіе въ технику; получается удобнѣе всего по способу Гольдмидта восстановленіемъ перекиси марганца при помощи алюминія, въ видѣ блестящаго королька. Удѣльный вѣсъ его 7.2—8.0, плавится при 1245°. Во влажномъ воздухѣ легко окисляется съ поверхности и получаетъ побѣжалость; въ видѣ мелкаго порошка разлагаетъ при кипяченіи воду; въ кислотахъ растворяется съ образованіемъ солей закиси марганца.

Марганецъ образуетъ цѣлый рядъ соединеній: соединенія закиси марганца по типу MnX_2 , соединенія окиси марганца по типу MnX_3 , соединенія перекиси марганца типа MnX_4 , соли марганцовистой кислоты, отвѣчающія марганцовистому ангидриду MnO_3 , и наконецъ соли марганцовой кислоты $HMnO_4$, производной марганцоваго ангидрида Mn_2O_7 . Наиболье прочныя соли, въ которыхъ марганецъ обладаетъ основными свойствами, отвѣчаютъ закиси марганца MnO , получаемой посредствомъ прокаливанія углемарганцовой соли $MnC(O)_3$ безъ доступа воздуха. Она представляетъ собою аморфный зеленый порошокъ, легко окисляющійся на воздухѣ въ окисель Mn_2O_4 . Гидратъ закиси марганца $Mn(OH)_2$ выдѣляется изъ растворовъ солей закиси марганца щелочными вѣдками въ видѣ бѣлаго аморфнаго осадка, бурлящаго на воздухѣ вслѣдствіе образованія гидрата окиси марганца $Mn_2(OH)_6$.

Растворъ солей закиси марганца блѣднорозоваго цвѣта (цвѣтъ іона Mn^{++}). Хлористый марганецъ $MnCl_2$ кристаллизуется съ 4 молекулами кристаллизационной воды. Безводный хлористый марганецъ получается прокаливаніемъ двойной соли $MnCl_2 \cdot 2NH_4Cl + H_2O$, причеиъ выдѣляющійся хлористый водородъ препятствуетъ гидролитическому разложенію $MnCl_2$. Сѣрномарганцовая соль $MnSO_4$ кристаллизуется ниже 6° съ 7 молекулами воды, выше этой температуры съ 5 молекулами кристаллизационной воды. Образуетъ двойныя соли, напр., $K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6H_2O$, изоморфныя съ аналогичными солями желѣза, магнія и т. д.

Сѣрнистый марганецъ MnS обладаетъ характернымъ мяскокраснымъ цвѣтомъ, отличающимъ его отъ другихъ сѣрнистыхъ металловъ.

Изъ раствора солей закиси марганца, въ присутствіи нитрата, амміакъ не выдѣляетъ изъ него гидрата закиси марганца, вслѣдствіе образованія комплексныхъ іоновъ, но растворъ тѣмъ не менше окисляется кислородомъ воздуха, съ выдѣленіемъ осадка гидрата окиси марганца, бурого цвѣта.

Ионъ окиси марганца Mn^{++} имѣетъ слабо основныя свойства; соли его въ водномъ растворѣ почти ницѣло разлагаются гидролитически.

Окисъ марганца Mn_2O_3 получается изъ всѣхъ остальныхъ окисловъ марганца при нагрѣваніи ихъ въ струѣ кислорода. При обработкѣ разведенной сѣрной кислотой образуетъ сѣрномарганцовую соль закиси марганца и перекись марганца MnO_2 ; поэтому ее можно разсматривать какъ соединеніе $MnO.MnO_2$.

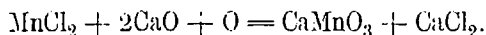
Гидратъ окиси марганца $Mn_2(OH)_6$ растворяется на холоду въ соляной кислотѣ съ темнобурнымъ цвѣтомъ, причемъ еще не выяснено, содержитъ ли этотъ растворъ соль состава Mn_2Cl_6 или смѣсь солей $MnCl_2$ и $MnCl_4$; при нагрѣваніи онъ выдѣляетъ хлоръ съ образованіемъ хлористаго марганца $MnCl_2$.

Закись-окисъ марганца, Mn_3O_4 или $MnO.Mn_2O_3$, образуется при сильномъ прокалываніи на воздухѣ всѣхъ окисловъ марганца, представляетъ собою бурокрасный порошокъ и выдѣляетъ при нагрѣваніи съ соляной кислотой хлоръ.

Перекись марганца, MnO_2 , наиболѣе распространенная руда марганца, играетъ въ технику важную роль, такъ какъ примѣняется для полученія хлора. При низкой температурѣ она растворяется въ соляной кислотѣ безъ выдѣленія хлора съ образованіемъ очень темной жидкости, содержащей, по всей вѣроятности, соединеніе $MnCl_4$; при нагрѣваніи выдѣляетъ хлоръ съ образованіемъ раствора хлористаго марганца $MnCl_2$ (25).

Въ виду сравнительной дороговизны перекиси марганца, предложены различные способы регенерации марганцовыхъ остатковъ отъ полученія хлора. Одинъ изъ этихъ способовъ (*Вальдона*) заключается въ томъ, что къ остающемуся раствору хлористаго марганца прибавляютъ избытокъ известковаго молока и въ полученную смѣсь пропускаютъ подъ давленіемъ и при нагрѣваніи струю воздуха. Выдѣляющійся гидратъ закиси марганца окисляется кислородомъ воздуха и переходитъ въ присутствіи извести въ манганитъ кальція $CaMnO_3 = CaO.MnO_2$, т. е. кальціевую соль кислоты, отвѣчающей

перекиси марганца; этотъ манганитъ получается въ видѣ черной, пластой массы и образуется по уравненію:

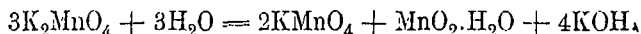


Растворъ хлористаго кальція сливаютъ, манганитъ снова служитъ для полученія хлора, такъ какъ онъ относится къ соляной кислотѣ подобно чистой перекиси марганца.

Цѣнность пиролюзита зависитъ отъ количества хлора, которое онъ способенъ выдѣлять съ соляной кислотой. Для опредѣленія его качества, мелко растертый пиролюзитъ нагреваютъ съ соляной кислотой и пропускаютъ выдѣляющійся хлоръ въ растворъ іодистаго калия, изъ котораго хлоръ выдѣляетъ эквивалентное количество іода, титруемаго затѣмъ сѣрноватистонатріевою солью (93).

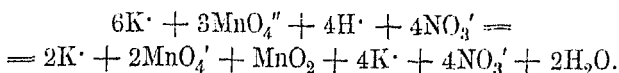
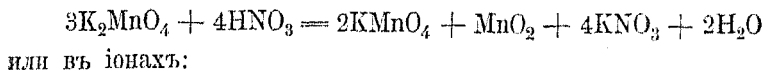
Марганцовистая и марганцовая кислоты.

301. При сплавленіи соединеній марганца съ ѣдкими кали на воздухѣ или лучше въ присутствіи какого либо окислителя (селитры или бертолетовой соли) получается зеленая масса, растворяющаяся въ холодной водѣ съ темнозеленымъ цвѣтомъ. При испареніи этого раствора въ безвоздушномъ пространствѣ выдѣляется марганцовисто-калиевая соль K_2MnO_4 въ видѣ темнозеленыхъ ромбическихъ призмъ съ металлическимъ блескомъ, изоморфныхъ съ хромокалиевой солью K_2CrO_4 . Она растворяется безъ измѣненія въ ѣдкомъ кали и ѣдкомъ натрѣ, но разлагается водою съ выдѣленіемъ перекиси марганца и образованіемъ марганцовокалиевой соли KMnO_4 , причѣмъ цвѣтъ раствора дѣлается интенсивнофіолетовымъ:



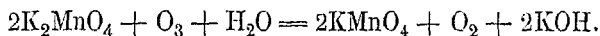
Вслѣдствіе этого измѣненія цвѣта раствора марганцовокалиевую соль называютъ минеральнымъ хамелеономъ.

Растворы какъ марганцовистокалиевой, такъ и марганцовокалиевой соли содержатъ аніонъ MnO_4^- , въ первомъ случаѣ двуатомный, во второмъ одноатомный; различной атомностью этого аніона объясняется и различный цвѣтъ солей: одноатомный іонъ MnO_4^- интенсивнокраснаго цвѣта и по своимъ свойствамъ аналогиченъ съ іономъ хлорной кислоты, тогда какъ двуатомный іонъ MnO_4^{2-} интенсивнозеленаго цвѣта и является аналогомъ іона SO_4^{2-} . Двуатомный іонъ MnO_4^{2-} проченъ только въ щелочныхъ растворахъ; водою и еще легче кислотами онъ превращается въ одноатомный іонъ MnO_4^- :



Какъ видно, реакція сводится къ тому, что 4 іона водорода образуютъ воду, отнимая отъ одного двуатомнаго аніона MnO_4'' два атома кислорода; этотъ аніонъ возстановляется такимъ образомъ до перекиси марганца. Изъ четырехъ отрицательныхъ электрическихъ зарядовъ, необходимыхъ для нейтрализованія четырехъ положительныхъ іоновъ водорода, два іона берутся отъ аніона MnO_4' , возстановляющагося до MnO_2 , остальные два отъ двухъ другихъ двуатомныхъ аніоновъ MnO_4'' , переходящихъ въ одноатомные аніоны MnO_4' .

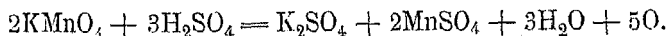
Въ техникѣ превращеніе марганцовистокаліевой соли въ марганцовокаліевую достигается пропусканіемъ озона въ концентрированный растворъ марганцовистокаліевой соли:



Марганцовокаліевая соль выдѣляется въ кристаллическомъ состояніи, маточный же растворъ возвращается въ производствѣ и служитъ для превращенія новыхъ количествъ пиролюзита въ марганцовистокаліевую соль.

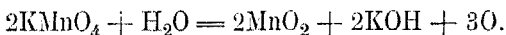
Марганцовокаліевая соль или минеральный хамелеонъ KMnO_4 кристаллизуется въ видѣ красивыхъ, блестящихъ, фіолетовочерныхъ ромбическихъ призмъ, легко растворяющихся въ водѣ съ образованіемъ интенсивно фіолетоваго раствора и изоморфныхъ съ хлорнокаліевой солью KClO_4 . Разбавленные растворы соли марганцовой кислоты съ различными основаніями даютъ одинъ и тотъ же спектръ поглощенія, состоящій изъ пяти темныхъ полосъ въ желтой и зеленой частяхъ спектра. Отсюда слѣдуетъ, что цвѣтъ этихъ растворовъ, дѣйствительно, обуславливается іономъ MnO_4' .

Растворъ марганцовокаліевой соли обладаетъ свойствами очень сильнаго окислителя; въ кислотъ растворѣ 2 молекулы соли отдаютъ пять атомовъ кислорода:



Для объясненія реакціи можно себѣ представить, что молекула марганцоваго ангидрида Mn_2O_7 ($= 2\text{HMnO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) переходитъ въ двѣ молекулы закиси марганца MnO , съ выдѣленіемъ 5 атомовъ кислорода; $\text{Mn}_2\text{O}_7 = 2\text{MnO} + 5\text{O}$.

Въ нейтральномъ или щелочномъ растворѣ двѣ молекулы марганцовокаліевой соли отдають только три атома кислорода, съ выдѣленіемъ нерастворимой перекиси марганца ($Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3O$), т. е.



При окисленіи марганцовокаліевою солью въ кислыхъ растворахъ, интенсивный краснопіюлетовый цвѣтъ раствора исчезаетъ вслѣдствіе образованія почти безцвѣтной сѣрномарганцовой соли $MnSO_4$; поэтому марганцовокаліевою солью можно пользоваться въ кислыхъ растворахъ для титрованія безъ индикатора. Сѣрножелѣзистая соль окисляется ею въ сѣрножелѣзную соль, щавелевая кислота окисляется въ углекислоту и воду; азотистая кислота въ очень слабыхъ растворахъ переходитъ въ азотную кислоту (126); перекись водорода разлагается на воду и кислородъ. Всѣ эти реакціи происходятъ быстро и идутъ количественно уже при обыкновенной температурѣ, вслѣдствіе чего онѣ и примѣняются въ объемномъ анализѣ.

Растворъ 3.16 грм. марганцовокаліевой соли ($= \frac{2}{10}$ грм.—молекулы) въ 1 литрѣ называется $\frac{1}{10}$ нормальнымъ, такъ какъ согласно вышеприведенной реакціи онъ содержитъ 0.8 грм. ($= \frac{1}{10}$ эквивалента) дѣйствующаго кислорода (93).

Марганцовая кислота $HMnO_4$ извѣстна только въ водномъ растворѣ; ангидридъ ея Mn_2O_7 можетъ быть полученъ осторожною обработкою сухой марганцовокаліевой соли концентрированной сѣрной кислотой въ видѣ летучей, буроватозеленой, маслянистой жидкости; пары ея легко взрываютъ, разлагаясь на кислородъ и перекись марганца.

Въ періодической системѣ элементовъ марганецъ занимаетъ обособленное положеніе, такъ какъ нѣтъ элементовъ, аналогичныхъ ему, въ томъ смыслѣ, какъ аналогами хрома являются Mo, W и U. Аналогія его съ хлоромъ ($HClO_4$), проявляется только въ высшихъ степеняхъ окисленія, марганцовой и хлорной кислотахъ. Соли этихъ двухъ кислотъ изоморфны и обѣ представляютъ собою очень сильные окислители.

Ж е л ѣ з о.

302. Желѣзо представляетъ собою самый полезный металлъ и добывается въ технику въ громадныхъ количествахъ. Въ самородномъ состояніи оно встрѣчается очень рѣдко, напр., въ метеоритахъ, но весьма распространено въ природѣ въ видѣ окисловъ,

сѣрнистыхъ соединеній и силикатовъ. Для металлургіи желѣза особенное значеніе имѣютъ магнитный желѣзнякъ Fe_3O_4 , красный желѣзнякъ Fe_2O_3 и шпатовый желѣзнякъ $FeCO_3$. Пириты (FeS_2 и т. д.) служатъ для полученія сѣрной кислоты, но въ металлургіи не примѣняются.

Металлургія желѣза въ принципѣ крайне проста, и основана на способности углерода возстановлять при высокой температурѣ окислы желѣза до металла. Реакція ведется въ высокихъ шахтныхъ печахъ (доменныхъ печахъ).

Желѣзная руда обжигается для удаленія летучихъ веществъ (H_2O , CO_2 , S, As и т. д.) и для разрыхленія, затѣмъ разбивается молотами или валами и смѣшивается, смотря по составу сопровождающей руду пустой породы, съ различными веществами (плавняки, см. 242), необходимыми для образованія шлака требуемой жидкой консистенціи. Если порода богата кремнекислотой и глиноземомъ, то въ качествѣ плавня прибавляется известнякъ и доломитъ, если же она содержитъ много извести и магнезій, прибавляется кварць или глинистый сланецъ для образованія нормальнаго шлака, состоящаго изъ силикатовъ алюминія, магнія и кальція. Получаемая смѣсь вносится послойно съ коксомъ (рѣже древеснымъ углемъ или антрацитомъ) въ доменную печь, предварительно разогрѣтую или находящуюся уже въ дѣйствіи.

Современныя доменные печи менѣе массивны, чѣмъ старыя. Онѣ строятся изъ огнеупорнаго кирпича и представляютъ собою два сложенныхъ основаніями конуса, какъ видно на рис. 85. Газы, выходящіе изъ верхней части печи (колошника), содержатъ довольно много окиси углерода; для утилизаціи ихъ теплопроизводительной способности колошникъ въ современныхъ печахъ закрывается особымъ приспособленіемъ, не препятствующимъ введенію руды и топлива и позволяющимъ отводить эти газы въ тонки и т. д.

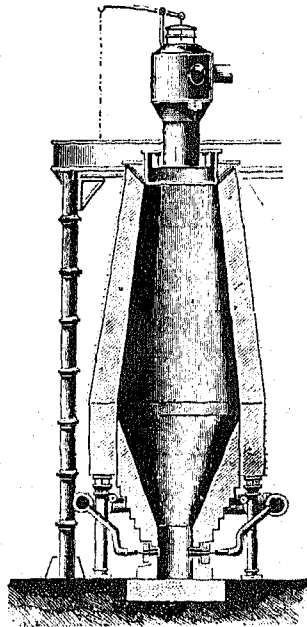
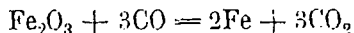


Рис. 85 Доменная печь.

Воздухъ, необходимый для горѣнія топлива въ доменной печи, вводится снизу при помощи дутья. При горѣнии угля образуется окись углерода, которая главнымъ образомъ и восстанавливаетъ руду до металла:

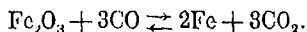


Возстановленное желѣзо проходитъ сквозь шлаки въ нижнюю часть печи и, приходя въ соприкосновеніе на этомъ пути съ избыткомъ угля при высокой температурѣ печи, отчасти растворяетъ его, превращаясь въ болѣе легкоплавкій чугуиъ. Время отъ времени сплавленный чугуиъ, защищаемый плавающими на его поверхности шлаками отъ окисляющаго дѣйствія дутья, выпускается изъ нижней части печи.

Можно упомянуть объ опытахъ получения желѣза изъ рудъ посредствомъ электричества. *Стассано* по анализу руды опредѣляетъ качество и количество плавней для получения шлака, по возможности отвѣчающаго формулѣ $\text{SiO}_2 + 4\text{MeO}$, формуетъ смѣсь руды съ плавнями и смолою (при помощи гидравлическаго пресси) въ брикеты и прокаливаетъ ихъ въ электрической печи особой конструкции.

303. Было указано, что колонниковые газы содержатъ значительныя количества окиси углерода; такимъ образомъ для реакцій въ доменной печи теряется тепло, которое можно было бы получить при сгораніи этой окиси углерода. Предполагая, что неполнота реакціи обусловливается недостаточнымъ соприкосновеніемъ окиси углерода съ окисью желѣза, стали увеличивать размѣры доменныхъ печей, причемъ въ Англии и Америкѣ онѣ доводились до высоты въ 30 м. Однако, отношеніе окиси углерода къ углекислотѣ въ газахъ отъ этого не измѣнилось, и такимъ образомъ путемъ весьма дорогаго опыта было доказано, что возстановленіе окиси желѣза окисью углерода ограничено нѣкоторыми предѣлами. Изученіе законовъ химическаго равновѣсія привело бы къ тому же выводу гораздо скорѣе, главное, обошлось бы дешевле. По этимъ законамъ:

1. При возстановленіи окиси желѣза окисью углерода наступаетъ равновѣсіе съ обратнымъ окисленіемъ желѣза углекислотою, по уравненію:



2. Отношеніе $\text{CO} : \text{CO}_2$ не зависитъ отъ давленія, такъ какъ реакція происходитъ безъ измѣненія объема (51).

3. Отношеніе это очень мало измѣняется съ измѣненіемъ температуры, такъ какъ реакція даетъ очень малый тепловой эффектъ. Для опредѣленія отношенія $\text{CO} : \text{CO}_2$ достаточно было бы нѣсколько лабораторныхъ опытовъ при различныхъ давленіяхъ и температурахъ. Сравненіе опытныхъ результатовъ съ отношеніемъ $\text{CO} : \text{CO}_2$ въ газахъ доменныхъ печей показало бы,

что увеличеніемъ размѣровъ доменныхъ печей невозможно достигнуть сколько нибудь значительныхъ выгодъ.

Поэтому въ настоящее время доменныя газы утилизируютъ другими способами, сжигая ихъ подъ котлами паровыхъ машинъ или пользуясь ими для нагреванія вводимого въ доменныя печи воздуха (дутья). Самымъ выгоднымъ оказалось непосредственно е применение этихъ газовъ для газовыхъ двигателей.

304. Свойства желѣза очень рѣзко измѣняются отъ самыхъ незначительныхъ примѣсей, и главнымъ образомъ отъ содержанія углерода. На различномъ содержаніи углерода основана классификація сортовъ желѣза, не всегда впрочемъ послѣдовательно проводимая въ практикѣ. Различаютъ слѣдующіе главные сорта желѣза.

Чугунъ содержитъ отъ 2.3% до 5.1% углерода, хрупокъ, сравнительно легко плавится, но безъ предварительнаго размягченія и поэтому не ковокъ. Чугунъ представляетъ собою продуктъ, непосредственно получаемый при доменной плавкѣ и содержитъ незначительныя примѣси кремнія, фосфора, сѣры и т. п. При содержаніи марганца онъ пріобрѣтаетъ крупно кристаллическое строеніе, носитъ въ такомъ случаѣ названіе зеркальнаго чугуна и перерабатывается главнымъ образомъ на сталь.

Ковкое желѣзо и сталь содержатъ менѣе 2.3% углерода, плавятся труднѣе чугуна, но зато обладаютъ тягучестью и ковкостью, увеличивающимися съ уменьшеніемъ содержанія примѣсей. При содержаніи отъ 2.3% до 0.5% углерода, желѣзо обладаетъ способностью закаливаться при быстромъ охлажденіи, и носитъ названіе стали. При содержаніи углерода менѣе 0.5%, получается обыкновенное ковкое желѣзо, не дающее закали.

Между этими тремя главными сортами дѣльнаго желѣза, имѣется рядъ промежуточныхъ продуктовъ, примѣняемыхъ въ практикѣ въ зависимости отъ назначенія желѣзныхъ издѣлій.

Важное техническое значеніе условій равновѣсія системы желѣзо-углеродъ вызвало многочисленныя изслѣдованія; однако, работа въ этой области, главнымъ образомъ благодаря высокимъ температурамъ, представляетъ большія трудности. Этими и объясняется, почему до сихъ поръ мы не имѣемъ полной картины получаемыхъ при этомъ равновѣсій. Особенно дѣльныя теоретическія изслѣдованія *Розебома* и экспериментальныя работы *Роберта Аустена*. Приводимъ далѣе графическое изображеніе системы.

Въ настоящее время въ сортахъ желѣза различаютъ слѣдующія составныя части:

1. Ферритъ или химически чистое желѣзо (чистое ковкое желѣзо).
2. Мартензитъ (закаленная сталь), или твердый растворъ углерода въ же-

льзи (260). Микроскопическое исследование мартензита показало, что он всегда однороден, несмотря на колеблющееся содержание углерода, максимальное количество которого равно приблизительно 2% (см. рис: 87). 3. Цементитъ (технический белый чугунъ),—соединение железа и углерода состава Fe_3C . 4. Перлитъ—железо съ содержаниемъ углерода, 0.85% не однородной структуры, но постоянного состава (эвтектическая смесь феррита и цементита).

Для выясненія генетической связи этихъ составныхъ частей необходимо остановиться подробнее на представленіи обь эвтектической точкѣ, о которой говорилось выше въ 237. Мы видѣли, что при прибавленіи къ веществу *a* постепенно увеличивающихся количества вещества *b*, нормальный видъ кривой температуръ затвердванія этихъ смѣсей слѣдующій: Температура затвердванія, начиная отъ точки *A*, постепенно понижается, по кривой *AE* (рис. 86), вдоль которой при затвердваніи выдѣляется чистое вещество *a*, до эвтектической точки *E*, въ которой изъ сплава выдѣляется смѣсь *a* и *b* и вся масса затвердываетъ нацѣло, какъ бы представляя собою однородное вещество.

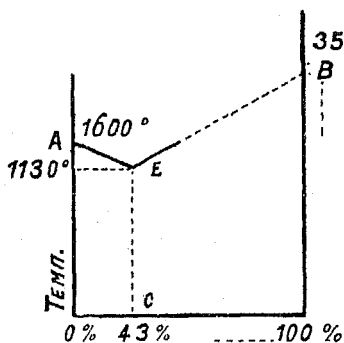


Рис. 86.

При дальѣйшемъ прибавленіи вещества *b*, температура застыванія повышается вдоль кривой *EB*, пока въ точкѣ *B* она не достигнетъ температуры плавленія чистаго вещества *b*. Если *a* представляетъ собою железо, *b*—углеродъ, то при нормальныхъ условіяхъ кривая должна была бы имѣть указанный на рис. видъ, причѣмъ точка *A* отвѣчала бы температурѣ плавленія железа, точка *B*—температурѣ плавленія углерода.

Кривая затвердванія бинарной системы (237) въ системѣ железо-углеродъ идетъ болѣе сложно, что объясняется двумя обстоятельствами. Во первыхъ изъ расплавленной массы выдѣляется не чистое железо, но твердый растворъ—мартензитъ; во вторыхъ, при дальѣйшемъ охлажденіи волишь остывшей массы происходятъ еще новыя измѣненія.

Разсмотримъ сперва первое обстоятельство. Возьмемъ, напр., жидкое железо съ содержаниемъ углерода ниже 4.3%. При охлажденіи этой массы железо при извѣстной температурѣ начинаетъ застывать (точка *c*, на рис. 87); но при этомъ выдѣляется не чистое железо, а твердый растворъ углерода въ желѣзѣ, составъ котораго на рис. 87 отмѣченъ точкой *a*₁. Если содержание углерода въ расплавленномъ желѣзѣ другое, то, напр., въ точкѣ *c*₂ выдѣляется твердое вещество, составъ котораго обозначается точкой *a*₂. Такимъ образомъ для каждой точки затвердванія кривой *AC* можно найти точку *a*, которая соответствуетъ составу выдѣляющагося твердаго вещества; кривая *AD* является геометрическимъ положеніемъ этихъ точекъ. Если черезъ треугольникъ *ADC* провести горизонтальную линію, то точка *c* соответствуетъ составу жидкости, затвердывающей при данной температурѣ

(отсчитывается на оси ординат), а точка a выразит состав твердого раствора, выделяющегося при данной температурѣ. Точка C является эв-

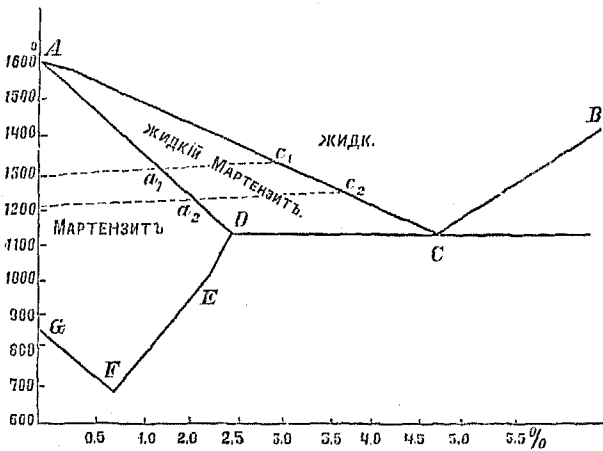


Рис. 87. Система железо-углеродъ.

тектической точкой. Вдоль CB выделяется графитъ, въ самой точкѣ C — смѣсь графита и мартензита, составъ котораго выражается черезъ D . Точка C отвѣчаетъ 1130° и 4.3% углерода; образующійся при этой температурѣ мартензитъ содержитъ 2% углерода.

Ниже DC все твердо; однако, какъ уже указано раньше, въ затвердѣвшей массѣ наблюдаются еще дальнѣйшія превращенія. Кривая DE выражаетъ измѣненіе въ составѣ твердого раствора при пониженіи температуры. Направленіе этой линіи налѣво показываетъ, что изъ твердого раствора выделяется углеродъ (графитъ); въ точкѣ E , когда температура уже упала до 1000° , мартензитъ содержитъ всего 1.8% углерода. При 1000° наблюдается значительное измѣненіе состава, такъ какъ образуется цементитъ Fe_3C , и углеродъ изъ состоянія твердого раствора переходитъ въ химическое соединеніе. Кривая EF выражаетъ теченіе этого превращенія при пониженіи температуры. Такъ какъ цементитъ содержитъ 6.6% углерода, а мартензитъ въ E 1.8% , то образованіе цементита должно сопровождаться значительнымъ уменьшеніемъ содержанія углерода въ твердомъ растворо; поэтому F довольно круто направляется влѣво. Въ точкѣ F , при 690° , когда содержаніе углерода въ мартензитѣ упало до 0.85% , наблюдается послѣднее съ точностью установленное измѣненіе въ твердой массѣ. Здѣсь наряду съ цементитомъ образуется ферритъ; если же содержаніе углерода равно 0.85% , то мартензитъ при этой температурѣ нацѣло превращается въ эвтектическій, мелкій конгломератъ этихъ обонхъ веществъ, извѣстный подъ названіемъ перлита.

Наконецъ, кривая FG выражаетъ составъ твердыхъ растворовъ, изъ которыхъ выделяется ферритъ. Такимъ образомъ, если мартензитъ содержитъ менѣе чѣмъ 0.85% углерода, то вдоль FG выделяется ферритъ, по-

добно тому какъ при пониженіи температуры въ разведенномъ растворѣ соли выдѣляется ледъ.

Изъ предыдущаго видно, что при медленномъ охлажденіи мартензитъ въ желѣзѣ совершенно исчезаетъ. Если же производить охлажденіе быстро, какъ, напр., при закалѣ стали, то мартензитъ можетъ сохраниться и при обыкновенной температурѣ, хотя и въ метастойчивомъ состояніи; скорость превращенія его, впрочемъ, весьма мала. Если снова нагрѣть закаленную сталь, то мартензитъ отчасти образно переходитъ въ мягкій конгломератъ феррита и цемента; операція эта составляетъ такъ называемое отпусканіе стали (см. ниже).

Незначительныя примѣси другихъ элементовъ оказываютъ также большое вліяніе на свойства желѣза. Содержаніе кремнія обусловливаетъ такія же измѣненія свойствъ, какъ и содержаніе углерода, хотя и въ меньшей степени. Сѣра, даже въ самыхъ малыхъ количествахъ, дѣлаетъ желѣзо хрупкимъ при высокой температурѣ и негоднымъ дляковки (красноломкимъ), вслѣдствіе чего сѣрнистыя желѣзные руды не могутъ примѣняться для добычи желѣза. Фосфоръ дѣлаетъ желѣзо хрупкимъ при обыкновенной температурѣ (хладноломкимъ). Кроме того, вліяніе различныхъ примѣсей сильно измѣняется при одновременномъ содержаніи ихъ въ желѣзѣ.

305. Различные сорта желѣза получаютъ изъ чугуна, непосредственнаго продукта доменной плавки. Для этого изъ чугуна выдѣляютъ кремній, сѣру, фосфоръ и т. д., и въ особенности большую часть углерода. Наиболѣе важный техническій способъ обезуглероживанія желѣза представляетъ собою бессемерованіе. Расплавленный чугунъ вливаютъ въ реторгу особаго устройства (конверторъ, рис. 88), снабженную около дна отверстіями (xx_1), черезъ которыя продувается воздухъ. При этомъ безъ посторонняго топлива въ сплавленной массѣ, вслѣдствіе окисленія кремнія, марганца и отчасти желѣза, развивается температура, достаточно высокая для сгорания углерода. Самое удобное — не ограничиваться продуваніемъ воздуха черезъ расплавленный чугунъ до образованія стали, но вести реакцію долѣе, до образованія сплавленнаго ковкаго желѣза, и затѣмъ вновь насытить продуктъ углеродомъ до требуемой степени прибавленіемъ богатаго углеродомъ чугуна. По окончаніи реакціи реторгу опоражниваютъ опрокидываніемъ.

Недостатокъ способа бессемерованія въ первоначальномъ его видѣ заключается въ невозможности переработки чугуна съ большимъ содержаніемъ фосфора. Незначительное количество фосфора,

содержащееся въ чугуиъ, вначалѣ дѣйствительно сгораетъ, но затѣмъ образовавшійся фосфорный ангидридъ возстановляется избыткомъ расплавленнаго желѣза, съ обратнымъ образованіемъ фосфористаго желѣза. Этотъ недостатокъ устраняется видоизмѣненіемъ способа, предложеннымъ *Томасомъ* и *Джонсъ-Кристофомъ*.

Изнутри конверторы (*a, b, c, d, f*, на рис. 88) первоначально покрывался огнеупорной смѣсью кварцита и глины, съ большимъ содержанием кремнезема; эту кислую футеровку конвертора *Томасъ* замѣнили основной футеровкой изъ смѣси глины и кремнезема съ известью и магнезійю; кромѣ того въ реторту вмѣстѣ съ чугуномъ вводятъ

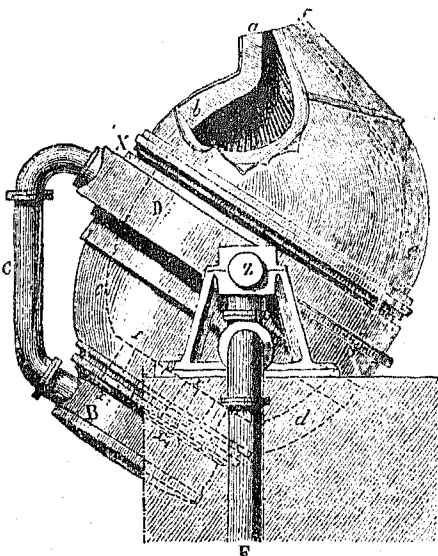


Рис. 88. Бессемеровская реторта (конверторъ).

нѣкоторое количество извести. Образующійся фосфорный ангидридъ вступаетъ въ такомъ случаѣ въ соединеніе съ известью и магнезійю, соли же фосфорной кислоты не возстановляются расплавленнымъ желѣзомъ. Въ видѣ побочнаго продукта получается шлакъ, содержащій фосфорную кислоту и примѣняемый въ большихъ количествахъ въ размолотомъ видѣ для удобрения (томасовскіе шлаки).

Съ бессемеровскимъ способомъ успѣшно конкурируетъ способъ *Сименса-Мартена*.

Въ особой печи съ газовой топкой славляются чугуиъ, желѣзный ломъ и желѣзная руда въ опредѣленныхъ пропорціяхъ, причемъ получается сталь высшаго качества. Окисленіе углерода происходитъ отчасти на счетъ кислорода прибавленной желѣзной руды. Въ этой печи можно примѣнять какъ основную такъ и кислую футеровку.

Ковкое желѣзо обыкновенно получается изъ чугуна по способу пудлингованія. Чугуиъ расплавляется въ отражательной печи съ подомъ, выложеннымъ желѣзной рудой (окисью желѣза); при этомъ углеродъ и кремній окисляются (и такимъ образомъ удаляются) частью дѣйствіемъ воздуха, но главнымъ образомъ дѣйствіемъ кислорода руды. Въ продолженіе реакціи

масса все время перемешивается для лучшего соприкосновения съ кислородомъ воздуха, откуда произошло и самое названіе способа. После выдѣленія такимъ образомъ большей части углерода полученное желѣзо обрабатывается молотами для отдѣленія образующихся при реакціи шлаковъ.

Прибавленіемъ небольшихъ количествъ постороннихъ металловъ можно въ значительной степени измѣнять свойства желѣза и стали. Сталь обладаетъ наибольшею твердостью при содержаніи 1 — 2% углерода; отъ прибавленія марганца (до 8%) или хрома (до 1%) твердость ея еще болѣе увеличивается. Прибавленіе никкеля (до 3%), или алюминія дѣлаетъ желѣзо болѣе ковкимъ и эластичнымъ; никкелевая сталь примѣняется для броневыхъ плитъ; о прибавленіи вольфрама см. **297**; въ нѣкоторыхъ случаяхъ прибавляется также молибденъ.

Большое вліяніе на свойства желѣза оказываетъ и способъ его обработки; напр., сталь, при быстромъ охлажденіи, приобретаетъ твердость и упругость и дѣлается хрупкой (закалываніе стали). Если ее затѣмъ снова нагрѣть до опредѣленной температуры и дать послѣ этого медленно охладиться, она отпускается, т. е. смотря по степени этого нагрѣванія, дѣлается снова болѣе или менѣе мягкой; регулируя при этомъ температуру, можно получать сталь желаемой степени твердости и эластичности (въ извѣстныхъ, конечно, предѣлахъ).

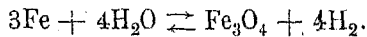
Химически чистое желѣзо получается восстановленіемъ окиси желѣза или хлористаго желѣза въ струѣ водорода; если восстановление вести при низкой температурѣ, оно приобретаетъ свойство пирофоричности (**203**). Желѣзо серебристобѣлаго цвѣта, съ блестящей поверхностью, уд. вѣса 7.84. Въ чистомъ состояніи плавится при 1600°. Обладаетъ магнитными свойствами въ болѣе высокой степени, чѣмъ другіе металлы; химически чистое желѣзо и ковкое желѣзо намагничиваются только временно, сталь на продолжительное время. Въ сухомъ воздухѣ или въ водѣ, не содержащей воздуха (и CO_2), желѣзо не измѣняется, во влажномъ воздухѣ быстро ржавѣетъ (**280**), съ образованіемъ гидрата окиси желѣза, но не въ видѣ сплошного слоя; вслѣдствіе этого ржавчина быстро распространяется по всей массѣ желѣза.

Желѣзо ржавѣетъ гораздо медленнѣе въ соприкосновеніи съ водою, содержащей въ растворѣ небольшое количество ѣдкой щелочи или какой либо соли со щелочной реакціей. Напр., въ растворѣ соды желѣзо долгое время сохраняетъ блестящую поверхность. Образованіе на желѣзѣ ржавчины въ соприкосновеніи съ водою, можетъ быть объяснено предположеніемъ, что рас-

творенный въ водѣ кислородъ стремится образовать съ іонами водорода гидроксельные іоны; для нейтрализованія освобождающихся при этомъ отрицательныхъ зарядовъ желѣзо выдѣляетъ въ растворъ положительные іоны, вслѣдствіе чего произведеніе растворимости окиси желѣза достигаетъ предѣла и происходитъ осажденіе окиси желѣза, т. е. образованіе ржавчины.

Если же заранее ввести въ растворъ іоны гидроксила въ видѣ какаго либо основанія или соли со щелочной реакціей, іонизація воды значительно уменьшается, кислородъ не находитъ почти вовсе іоновъ H, съ которыми онъ могъ бы образовать іоны OH, выдѣленіе іоновъ желѣза прекращается (276, 277), и окисленіе замедляется.

Въ соляной и сѣрной кислотахъ желѣзо легко растворяется съ выдѣленіемъ водорода; при краснокальномъ жарѣ оно разлагаетъ воду, и наоборотъ, окись желѣза восстанавливается водородомъ, такъ что получается равновѣсіе по уравненію:



Въ азотной кислотѣ (не слишкомъ концентрированной) желѣзо растворяется съ выдѣленіемъ окиси азота NO; но если погрузить желѣзо въ крѣпкую азотную кислоту и затѣмъ промыть его водою, азотная кислота на желѣзо болѣе не дѣйствуетъ. Причины этого пассивнаго состоянія желѣза, вѣроятно, тѣ же, какъ и для пассивнаго видоизмѣненія хрома (293).

Желѣзо образуетъ два ряда солей, отвѣчающихъ за окиси желѣза FeO и окиси желѣза Fe₂O₃.

Соединенія окиси желѣза.

306. Въ соединеніяхъ окиси желѣзо обладаетъ исключительно основными свойствами. Окись желѣза FeO получается при восстановленіи окиси желѣза окисью углерода въ видѣ чернаго порошка, легко окисляющагося при нагрѣваніи. Гидратъ окиси желѣза Fe(OH)₂ осаждается изъ растворовъ солей окиси желѣза щелочными щелочами въ видѣ зеленоватобѣлаго аморфнаго осадка; на воздухѣ легко окисляется съ образованіемъ гидрата окиси желѣза.

Хлористое желѣзо FeCl₂ получается при раствореніи желѣза въ соляной кислотѣ; изъ этого раствора оно кристаллизуется съ 4 молекулами воды въ видѣ зеленыхъ одноклиномѣрныхъ призмъ. Безводная соль получается въ видѣ бѣлой, способной возгораться, массы, при нагрѣваніи желѣза въ струѣ сухого хлористаго водорода. Съ хлористымъ калиемъ и нашатыремъ хлористое желѣзо образуетъ хорошо кристаллизующіяся двойныя соли, напр., FeCl₂.2KCl + 2H₂O.

Сѣрножелезистая соль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или железный купоросъ представляетъ собою наиболѣе извѣстную соль закиси железа. Въ технику для его полученія железный или сѣрный колчеданъ FeS_2 слабо обжигаютъ, до образованія сѣрнистаго железа FeS , которое затѣмъ оставляютъ въ кучахъ на воздухѣ, причемъ оно окисляется до сѣрножелезистой соли FeSO_4 , выщелачиваемой послѣ этого водою. Кристаллизуется въ видѣ большихъ, свѣтлозеленыхъ, одноклиномѣрныхъ призмъ, слегка вывѣтривающихся на воздухѣ и одновременно покрывающихся краснобурнымъ слоемъ основной сѣрножелезной соли (окиси железа). Такое окисленіе происходитъ гораздо медленнѣе у двойныхъ солей, напр., $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, называемой солью Мора; поэтому ея пользуются для установленія титра марганцовокалиевой соли (301). Железный купоросъ находитъ въ технику разнообразное примѣненіе, напр., въ производствѣ чернилъ, въ красильномъ дѣлѣ, для дезинфекціи (онъ поглощаетъ амміакъ и сѣроводородъ и потому примѣняется для устраненія зловонія), и т. д.

Углекислотная соль нѣсколько растворима въ водѣ, содержащей угольную кислоту, и потому часто встрѣчается въ естественныхъ водахъ (17). Основная углекислотная соль, осаждаемая изъ растворовъ солей закиси железа угленатріевой солью, быстро окисляется на воздухѣ съ образованіемъ гидрата окиси железа, который осаждается изъ железистыхъ водъ при стояннн ихъ на воздухѣ. Углекислотная соль состава FeCO_3 извѣстна только въ видѣ минерала шпатоваго железняка (302).

Соединенія окиси железа.

307. Ионъ окиси железа обладаетъ слабо выраженными основными свойствами. Соли окиси железа со слабыми кислотами, напр., угольной, неизвѣстны.

Въ водныхъ растворахъ соли окиси железа, даже съ сильными кислотами, отчасти гидролитически разложены и имѣютъ поэтому краснобурный цвѣтъ, свойственный гидрату окиси железа въ коллоидномъ растворѣ. Въ присутствіи избытка сѣрной или азотной кислотъ, это окрашиваніе исчезаетъ, такъ какъ прибавленіе ихъ уменьшаетъ гидролитическое разложеніе и восстанавливаетъ цвѣтъ іона окиси железа, лишь очень слабо окрашеннаго въ водномъ растворѣ. При дѣйствіи восстановителей соли окиси железа легко переходятъ въ соли закиси железа.

Окись желѣза Fe_2O_3 образуется при прокаливании различныхъ соединений желѣза на воздухѣ и получается въ большихъ количествахъ при обжиганіи желѣзнаго колчедана. Представляетъ собою темнокрасный порошокъ, применяется въ качествѣ краски (кольботарь или мумія), для полировки стекла и т. д.

Гидратъ окиси желѣза осаждается въ видѣ красноватобуряго гидрогеля $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ при дѣйствіи ѣдкихъ щелочей на соли окиси желѣза. Свѣже осажденный гидрогель растворимъ въ растворѣ хлорнаго желѣза или уксусножелѣзной соли (окисной). При діализѣ такого раствора получается въ результатѣ чистый коллоидный растворъ гидрата окиси желѣза, изъ котораго небольшія количества ѣдкой щелочи или кислоты обратно осаждаютъ гидрогель.

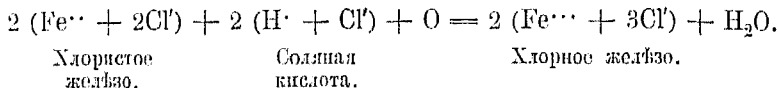
Закись-окись желѣза, или магнитная окись желѣза, Fe_3O_4 встрѣчается въ природѣ въ видѣ магнитнаго желѣзняка; получается при прокаливании желѣза въ струѣ водяного пара (305).

Хлорное желѣзо получается пропусканіемъ хлора въ растворъ хлористаго желѣза. Кристаллизуется при различныхъ температурахъ съ различнымъ содержаніемъ кристаллизаціонной воды. При нагреваніи вмѣстѣ съ кристаллизаціонной водой выдѣляется и хлористый водородъ. Безводная соль получается нагреваніемъ желѣза въ струѣ сухого хлора. При температурахъ отъ 320° до 440° плотность пара близко подходитъ къ формулѣ Fe_2Cl_6 ; отъ 750° до 1050° она отвѣчаетъ формулѣ $FeCl_3$, вслѣдствіе диссоціаніи молекулы Fe_2Cl_6 на $2FeCl_3$.

Желтоватокрасный цвѣтъ воднаго раствора хлорнаго желѣза обуславливается неионизированными молекулами $FeCl_3$, такъ какъ съ тѣмъ же цвѣтомъ хлорное желѣзо растворяется и въ эфирѣ (не производящемъ іонизаціи). До известной степени цвѣтъ этотъ зависитъ отъ присутствія гидрата окиси желѣза, образующагося вслѣдствіе гидролиза водныхъ растворовъ. Гидролитическое разложеніе увеличивается при нагреваніи разбавленныхъ растворовъ, такъ какъ очень слабые, почти безцвѣтные растворы хлорнаго желѣза при кипяченіи темнѣютъ, при охлажденіи же постепенно принимаютъ прежній цвѣтъ.

Сѣрножелѣзная соль $Fe_2(SO_4)_3$, получаемая раствореніемъ окиси желѣза въ сѣрной кислотѣ, образуетъ квасцы, напр., калиевожелѣзные квасцы состава $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

При переходѣ солей закиси желѣза въ водномъ растворѣ въ соли окиси желѣза, двуатомный іонъ закиси переходитъ въ трехатомный іонъ окиси желѣза. Дѣйствіе кислорода, необходимое для превращенія закисной соли въ соль окиси, сводится къ окисленію іоновъ водорода прибавляемой въ избыткѣ кислоты въ воду, т. е. іоны водорода нечезаютъ, отдавая свои заряды іонамъ желѣза:



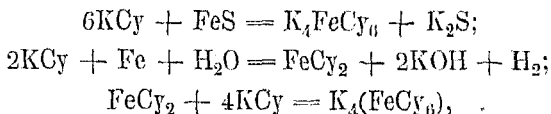
Наоборотъ, возстановленіе солей окиси желѣза въ соли закиси сводится къ тому, что каждый іонъ окиси желѣза отдаетъ одну треть своего заряда другому атому, который при этомъ переходитъ въ состояніе іона или въ электронейтральное состояніе (200).

Для желѣза извѣстны также производныя гипотетическаго окисла (кислотнаго алгидрида) FeO_3 . Они образуются при прокалываніи желѣзныхъ опилокъ съ селитрой или при пропусканіи хлора въ растворъ ѣдкой щелочи съ суспензированной въ немъ окисью желѣза. Изъ раствора при этомъ выдѣляется калиевая соль желѣзной кислоты K_2FeO_4 въ видѣ темнокрасныхъ призмъ, изоморфныхъ съ хромовокалиевой и сѣрвокалиевой солями. Кристаллы легко растворяются въ водѣ, но получаемый темный, вишнево-красный растворъ быстро разлагается съ образованіемъ гидрата окиси желѣза и выдѣленіемъ кислорода. Въ свободномъ состояніи желѣзная кислота неизвѣстна.

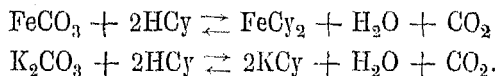
308. Желѣзо образуетъ съ ціаномъ очень прочныя комплексныя аніоны желѣзистосинеродистой кислоты FeCy_6''' и желѣзосинеродной кислоты FeCy_6'' ; изъ соединений (солей) этихъ аніоновъ наиболѣе извѣстны желѣзистосинеродистый калий или желтая синильная соль $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и желѣзосинеродный калий или красная синильная соль K_3FeCy_6 . Дальнѣйшее распаденіе этихъ комплексныхъ іоновъ на болѣе простыя іоны (желѣза и ціана), настолько ничтожно, что они не даютъ ни одной изъ обычныхъ реакцій желѣза.

Въ технику для полученія желтой синильной соли (синькали) примѣняются два способа. Первый способъ заключается въ прокалываніи животныхъ азотистыхъ отбросовъ (кровь, копыта, рога, шерсть, кожные обрѣзки и т. д.) съ поташомъ и желѣзнымъ ломомъ. Затѣмъ полученную массу выщелачиваютъ горячей водой; изъ раствора по охлажденіи кристаллизуется желтая синильная соль. Она образуется во время обработки плава водою, такъ какъ сама по себѣ разлагается при прокалываніи. Получаемый въ печи

плавъ содержитъ только цианистый калий, желѣзо и сѣрнистое желѣзо; послѣднее образуется насчетъ сѣры, всегда содержащейся въ применяемыхъ животныхъ остаткахъ. Въ присутствіи воды происходятъ слѣдующія реакціи:



При второмъ способѣ исходнымъ матеріаломъ служатъ остатки отъ очищенія сырого свѣтлѣнаго газа, содержащаго незначительныя количества ціана и синильной кислоты. Послѣ выдѣленія смолы и амміака свѣтлѣный газъ пропускается черезъ промыватели (скрубберы), содержащіе смѣсь раствора поташа съ углекислѣйшею солью (желѣзный купоросъ + поташъ). Въ числѣ другихъ реакцій въ этомъ случаѣ имѣютъ мѣсто слѣдующія:



Хотя эти реакціи обратимы, синильная кислота выдѣляется изъ газа количественно, такъ какъ цианистое желѣзо FeСу_2 образуетъ съ цианистымъ калиемъ КСу желтую синильную соль, на которую углекислый газъ очень мало дѣйствуетъ ¹⁾.

Желтая синильная соль $\text{K}_4\text{FeСу}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуетъ крупныя кристаллы желтаго цвѣта сѣры; всѣ три молекулы кристаллизационной воды этой соли выдѣляются при слабомъ нагреваніи, причемъ получается бѣлый порошокъ. Желтая синильная соль не ядовита. Разведенная сѣрная кислота разлагаетъ ее при нагреваніи съ выдѣленіемъ синильной кислоты, крѣпкая сѣрная кислота — съ выдѣленіемъ окиси углерода.

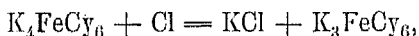
Свободная желѣзистосинеродистоводородная кислота $\text{H}_4\text{FeСу}_6$ получается въ видѣ бѣлаго кристаллическаго осадка, при прибавленіи концентрированной соляной кислоты къ крѣпкому раствору желтой синильной соли; на воздухѣ осадокъ, вслѣдствіе образованія

¹⁾ Обыкновенный способъ очистки свѣтлѣнаго газа заключается въ пропусканіи его поверхъ водной окиси желѣза, поглощающей различныя цианистыя соединенія; для увеличенія поверхности поглощенія водная окись желѣза смѣшивается съ древесными опилками. Изъ такой смѣси, насыщенной ціанастыми соединеніями, получаютъ цианистый калий и желтая синильная соль.

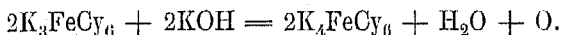
берлинской лазури (частнаго разложенія) быстро синѣетъ. Нѣкоторыя соли этой кислоты окрашены въ характерные цвѣта и нерастворимы въ водѣ. На этомъ основано примѣненіе желтой синильной соли въ анализѣ; характерно, что эта соль, содержащая желѣзо, служитъ реактивомъ на соли окиси желѣза. Соль желѣзистосинеродистоводородной кислоты и закиси желѣза бѣлаго цвѣта, но въ присутствіи воздуха легко переходитъ въ синюю соль окиси желѣза (берлинскую лазурь, примѣняемую въ качествѣ красящаго вещества). Мѣдная соль буроватокраснаго цвѣта, цинковая соль—бѣлаго цвѣта и т. д.

Нитропруссидный натрій $\text{Na}_2\text{FeCy}_5(\text{NO}) + 2\text{H}_2\text{O}$ получается при дѣйствіи азотной кислоты на желѣзистосинеродистый натрій; кристаллизуется въ рубиновокрасныхъ призмахъ и представляетъ собою чувствительный реактивъ на сѣрнистые щелочные металлы, растворы которыхъ окрашиваетъ въ фіолетовый цвѣтъ.

Красная синильная соль K_3FeCy_6 получается обработкою раствора желтой синильной соли хлоромъ или бромомъ:



кристаллизуется въ видѣ темнокрасныхъ кристалловъ, легко растворимыхъ въ водѣ. Водный растворъ ея непроченъ. Примѣняется иногда въ качествѣ окислителя въ щелочной средѣ, причемъ переходитъ въ желтую синильную соль:



Весьма характерны соединенія желѣза съ окисью углерода состава $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Они образуются при пропусканіи окиси углерода черезъ желѣзо въ мелко раздробленномъ состояніи, подъ атмосфернымъ давленіемъ при 80° , или подъ увеличеннымъ давленіемъ при обыкновенной температурѣ. Желѣзные сосуды, въ которыхъ сохраняютъ свѣтлѣйшій газъ подъ давленіемъ, развѣдаются со временемъ окисью углерода, содержащеюся въ свѣтлѣйшемъ газѣ; если свѣтлѣйшій газъ, сохранявшійся нѣкоторое время въ желѣзномъ сосудѣ, пропускать черезъ накаленную стеклянную трубку, на ея стѣнкахъ получается желѣзное зеркало.

КОБАЛЬТЪ И НИККЕЛЬ.

Кобальтъ.

309. Наибольше распространенные минералы, содержащіе кобальтъ—шпейсовый кобальтъ CoAs_2 и кобальтовый блескъ CoAsS . Для полученія металлическаго кобальта руда подвергается

обжиганію для выдѣленія сѣры и мышьяка, и образующаяся при этомъ закись-окись кобальта Co_3O_4 возстановляется углемъ (или водородомъ). Кобальтъ — бѣлаго цвѣта съ красноватымъ отливомъ и сильнымъ блескомъ, уд. вѣсъ его 8.9; обладаетъ магнитными свойствами, хотя и въ болѣе слабой степени, чѣмъ желѣзо. На воздухѣ не измѣняется. Въ соляной и сѣрной кислотахъ растворяется очень медленно; въ азотной кислотѣ легко растворяется съ образованіемъ азотнокобальтовой соли.

Кромѣ упомянутого окисла Co_3O_4 извѣстны еще два окисла: закись кобальта CoO и окись кобальта Co_2O_3 ; только первый изъ нихъ образуетъ соли, съ двуатомнымъ іономъ Co^{++} .

Соединенія закиси кобальта.

Растворы солей закиси кобальта краснаго цвѣта, какъ и іонъ Co^{++} . Не іонированныя соли кобальта синяго цвѣта, напр., безводный хлористый кобальтъ, силикатъ кобальта и др. По цвѣту можно такимъ образомъ легко опредѣлить, разложена ли соль кобальта въ данномъ растворѣ на іоны или не разложена. Напр., въ концентрированномъ растворѣ всѣ условія, обуславливающія уменьшенія іонизаціи, вмѣстѣ съ тѣмъ способствуютъ переходу краснаго цвѣта въ синій, напр., прибавленіе къ крѣпкому раствору хлористаго кобальта концентрированной соляной кислоты или нагреваніе раствора; что при нагреваніи раствора происходитъ уменьшеніе іонизаціи, было показано выше на хлорной мѣди (244).

Хлористый кобальтъ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — красныя одноклиномѣрные кристаллы, снѣбящіе при нагреваніи вслѣдствіе выдѣленія кристаллизационной воды. — Сѣрнокобальтовая соль $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, темно-красныя одноклиномѣрныя призмы, изоморфны съ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, образуетъ двойныя соли съ сѣрнощелочными солями, напр., состава $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — Азотнокобальтовая соль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получается въ видѣ красныхъ гигроскопическихъ призмъ. — Кремнекобальтовая соль обладаетъ интенсивно синимъ цвѣтомъ, поэтому соединенія кобальта примѣняются для окрашиванія стекла въ синій цвѣтъ. — Мелко размолотая кремнекобальтовая соль примѣняется въ качествѣ краски въ живописи (шмальта). Теніровой синью называется синяя краска, получаемая прокалываніемъ солей кобальта съ окисью алюминія.

Соединенія окиси кобальта.

310. Окись кобальта Co_2O_3 образуется при прокаливании азотнокобальтовой соли, представляет собою черный порошок, переходящий при краснокальномъ жарѣ въ закись-окись кобальта Co_3O_4 и при бѣлокальномъ жарѣ въ закись кобальта CoO . Обладаетъ свойствами перекиси; при дѣйствии сѣрной кислоты образуетъ, съ выдѣленіемъ кислорода, соль закиси кобальта; съ соляной кислотой выдѣляетъ хлоръ. На холоду въ разведенной соляной кислотѣ растворяется почти безъ выдѣленія хлора.

Подобно желѣзу легко образуетъ комплексные іоны; весьма прочны комплексные іоны кобальта съ ціаномъ. Извѣстны соли кобальта, аналогичныя по составу желтой и красной синильнымъ солямъ; соль состава K_3CoCy_6 кобальтосинеродный калий кристаллизуется въ безцвѣтныхъ ромбическихъ призмахъ. Своеобразный комплексный іонъ имѣется въ азотистокалиевокобальтовой соли (окисной) состава $6\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Она образуется при прибавленіи къ раствору соли закиси кобальта азотистокалиевой соли и уксусной кислоты, въ видѣ желтаго кристаллическаго осадка, очень мало растворимаго въ присутствіи избытка іоновъ калия.

Многочисленные комплексные іоны кобальтъ образуетъ также съ амміакомъ (317).

Н и к к е л ь.

311. Никкель встрѣчается въ природѣ въ видѣ купферникеля NiAs и никкелеваго блеска NiAsS . Большое значеніе имѣетъ силикатъ никкеля или гарніеритъ состава $2(\text{Ni}, \text{Mg})\text{Si}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{aq}$, открытый Гарнье въ Новой Каледоніи, гдѣ онъ встрѣчается въ большихъ количествахъ. Изъ этой руды никкель добывается подобно желѣзу плавкой въ родѣ доменной; съ открытіемъ гарніерита производство никкеля значительно увеличилось. Большая часть никкеля рафинируется электролитически.

Никкель почти серебристобѣлаго цвѣта (съ желтоватымъ оттѣнкомъ), легко вытягивается и прокатывается въ листы; уд. вѣсъ его 8.8—9.1; обладаетъ слабыми магнитными свойствами. Въ соляной и сѣрной кислотахъ трудно растворимъ, въ азотной кислотѣ легко растворяется. На воздухѣ не измѣняется.

Никкель примѣняется для никкелированія металлическихъ издѣлій, входитъ въ составъ различныхъ сплавовъ. Нейзильберъ или аргентанъ состоитъ изъ 50% мѣди, 25% никкеля и 25% цинка; германскія никкелевыя монеты содержатъ 75% мѣди и 25% никкеля. О никкелевой стали см. выше (305).

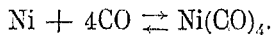
Оксиды никкеля, закисъ никкеля NiO и окисъ никкеля Ni_2O_3 , вполне аналогичны оксидамъ кобальта. Соли извѣстны только для закиси никкеля.

Хлористый никкель $\text{NiCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, зеленныя одноосновныя призмы, при нагреваніи желтѣютъ вълѣдствіе выдѣленія воды.

Сѣрниониккелевая соль $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, зеленныя ромбическія призмы, изоморфныя съ соответственными солями закиси желѣза и др., образуетъ также аналогичныя двойныя соли.

Окисъ никкеля Ni_2O_3 обладаетъ свойствами перекиси; при нагреваніи съ соляной кислотой образуется хлористый никкель NiCl_2 , съ выдѣленіемъ хлора.

Карбониль-никкель $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуется при пропусканіи окиси углерода при обыкновенной температурѣ черезъ никкель въ мелко раздробленномъ состояніи. При этомъ получается равновѣсіе по уравненію:



При повышеніи температуры оно передвигается въ лѣвую сторону, такъ какъ разложеніе карбониль-никкеля сопровождается значительнымъ поглощеніемъ тепла (103); при 60° разложеніе получаетъ характеръ взрыва. Уравненіе равновѣсія показываетъ далѣе, что увеличеніе давленія способствуетъ образованію карбониль-никкеля. Наконецъ, слѣдуетъ упомянуть, что сильное вліяніе какъ на образованіе, такъ и на разложеніе карбониль-никкеля оказываетъ присутствіе слѣдовъ постороннихъ веществъ.

Карбониль-никкель представляетъ собою безвѣдную жидкость, сильно преломляющую свѣтъ, кипящую при 43° и затвердѣвающую при—25° (кристаллы). Пары его разлагаются со взрывомъ при 60°; зажженный, онъ горитъ на воздухѣ сильно коптящимъ пламенемъ. Реакціей образованія карбониль-никкеля пользуются для извлеченія никкеля изъ бѣдныхъ рудъ.

Никкель образуетъ съ ціаномъ комплексныя іоны; при раствореніи ціанистаго никкеля въ избыткѣ ціанистаго калия образуется соединеніе состава K_2NiCy_4 , разлагаемое, однако, соляной кислотой съ обратнымъ выдѣленіемъ ціанистаго никкеля NiCy_2 .

312. Странная аномалія наблюдается у сѣрнистыхъ кобальта и никкеля, CoS и NiS .

Эти сѣрнистыя соединенія не осаждаются при дѣйстви сѣроводорода на кислые растворы солей никкеля и кобальта; но осажденные сѣрнистымъ аммоніемъ, они не растворяются въ разведенныхъ кислотахъ. Это явленіе находится въ противорѣчій съ общимъ правиломъ растворимости (**146** и **73**), такъ какъ сѣрнистые металлы должны осаждаться сѣроводородомъ изъ слабо кислыхъ растворовъ подобно сѣрнистой мѣди CuS , если произведеніе ихъ растворимости очень мало, или наоборотъ, полученные другими способами сѣрнистые металлы должны растворяться въ разбавленныхъ кислотахъ, подобно сѣрнистому желѣзу FeS , при большомъ произведеніи растворимости. Эта аномалія обуславливается, по всей вѣроятности, переходомъ сѣрнистыхъ никкеля и кобальта, вскорѣ послѣ ихъ образованія, въ другое видоизмѣненіе (можетъ быть, полимерное). Сѣрнистый никкель въ моментъ образованія растворяется въ растворѣ сѣрнистыхъ щелочныхъ металловъ, но осажденный изъ раствора солей болѣе не растворяется, или растворяется въ гораздо меньшей степени. Напр., если къ раствору соли никкеля прибавить винной кислоты, и затѣмъ избытокъ ѣдкаго натра, закись никкеля Ni(OH)_2 не осаждается; если затѣмъ пропускать въ этотъ растворъ сѣроводородъ, онъ окрашивается въ темный цвѣтъ, и сѣрнистый никкель осаждается изъ него крайне медленно, несмотря на отсутствіе свободной кислоты. То же самое наблюдается и на растворахъ солей кобальта, но только весьма разбавленныхъ, такъ какъ въ концентрированныхъ растворахъ сѣрнистый кобальтъ слишкомъ быстро переходитъ въ нерастворимое видоизмѣненіе и выдѣляется изъ раствора.

Платиновые металлы.

313. Этимъ общимъ именемъ называютъ металлы рутеній, родій, палладій, осмій, иридій и платину; они встрѣчаются въ природѣ исключительно въ самородномъ состояніи, въ смѣси или въ соединеніи (сплавахъ) между собою, главнымъ образомъ на Уралѣ, затѣмъ въ Калифорніи, Австраліи и на Суматрѣ. Наибольшее значеніе имѣетъ платина. Платиновыя руды содержатъ въ видѣ примѣси желѣзо, золото и нѣкоторые другіе металлы.

Платиновые металлы раздѣляютъ на двѣ подгруппы: легкіе платиновые металлы—рутеній, родій и палладій и тяжелые ме-

таллы—осмій, придій и платина. Обѣ подгрупны рѣзко отличаются по атомнымъ и удѣльнымъ вѣсамъ.

	Легкіе металлы.			Тяжелые металлы.		
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	P
Атомный вѣсъ. . . .	101.7	105.0	106.5	191	193.0	194.8
Удѣльный вѣсъ . . .	12.26	12.6	11.9	22.4	22.38	21.45

Полное раздѣленіе платиновыхъ металловъ весьма затруднительно, съ одной стороны вслѣдствіе сходства ихъ химическихъ свойствъ, съ другой стороны вслѣдствіе того, что свойства эти, при совмѣстномъ ихъ присутствіи въ растворахъ, иногда значительно измѣняются,—фактъ, указывающій на существованіе соединений между этими элементами. Такъ, напр., платина легко растворяется въ царской водкѣ, химически чистый придій въ ней не растворимъ; тѣмъ не менѣе при обработкѣ сплава обоихъ этихъ металловъ царской водкой въ растворѣ отчасти переходитъ и придій. Далѣе, иногда сильно затрудняетъ работу присутствіе желѣза (встрѣчающагося во всѣхъ рудахъ платины). Растворы химически чистыхъ солей платины не осаждаются, напр., угленатріевой или углебаріевой солями, но въ присутствіи желѣза въ осадокъ переходятъ значительныя количества платины. Тѣмъ не менѣе въ продажѣ въ настоящее время имѣется платина, палладій, родій и придій въ замѣчательно чистомъ состояніи.

Легче всего изъ рудъ въ чистомъ состояніи получается платина. Для этого руду обрабатываютъ разведенной царской водкой, причѣмъ въ растворѣ переходитъ преимущественно золото; затѣмъ при дѣйствіи концентрированнаго раствора царской водки въ растворѣ переходятъ платина, палладій, придій и незначительныя количества другихъ платиновыхъ металловъ; остатокъ состоитъ изъ осмистаго придія, съ небольшимъ количествомъ другихъ металловъ и переменными количествами платины. Въ полученномъ растворѣ имѣются слѣдующія соединенія: $PtCl_4$, $IrCl_4$, Rh_2Cl_6 , $PdCl_2$ и незначительныя количества Os и Ru , также въ видѣ хлористыхъ металловъ. При кипяченіи этого раствора съ фдкимъ натромъ, $IrCl_4$ переходитъ въ Ir_2Cl_6 , съ одновременнымъ образованіемъ хлорноватистонатріевой соли $NaClO$; отъ прибавленія нѣсколькихъ капель спирта, хлорноватистонатріевая соль возстапвляется въ хлористый натрій. Наконецъ, растворомъ хлористаго аммо-

нѣ осаждается только платина въ видѣ хлороплатината аммонія $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, изъ котораго прокалываніемъ получаютъ металлическую платину.

Для техническаго очищенія платины сивалютю продажный металлъ съ шестернымъ вѣсовымъ количествомъ свинца и обрабатываютъ мелкозернистый сплавъ разбавленной азотной кислотой, причемъ послѣдняя растворяетъ большую часть свинца, мѣдь, а также палладій и родій. Получаемый черный порошокобразный остатокъ, содержащій еще нѣкоторое количество свинца, растворяется въ слабой царской водкѣ, въ которой родій не растворимъ; растворъ этотъ затѣмъ выпариваютъ, свинецъ осаждаютъ сѣрной кислотой, а затѣмъ выдѣляютъ платину избыткомъ нашатыря. Такъ какъ этотъ осадокъ можетъ содержать родій, то для отдѣленія отъ него платины, смѣшиваютъ сухой остатокъ съ кислой сѣрнокалиевой солью, съ прибавленіемъ небольшого количества кислой сѣрноаммоніевой соли и постепенно погружаютъ смѣсь до темнокраснаго каленія. При этомъ платина восстанавливается до губчатой платины, тогда какъ родій остается въ растворимомъ состояніи въ видѣ кислой сѣрнокислой соли и можетъ быть извлеченъ кипящей водой.

Р у т е н і й.

314. Рутеній сѣрностального цвѣта, отличается твердостью и хрупкостью, весьма тугоплавокъ (плавится выше 1800°). Въ царской водкѣ растворяется съ трудомъ даже въ видѣ мелкаго порошка, съ образованіемъ хлорнаго рутенія Ru_2Cl_6 ; легче растворяется въ ней въ видѣ сплава съ платиной. Соединеніе RuCl_4 извѣстно только въ видѣ двойныхъ солей. При прокалываніи на воздухѣ въ видѣ порошка рутеній образуетъ окислы RuO и Ru_2O_3 . Рутеній образуетъ также характерныя кислородныя соли, въ которыхъ онъ обладаетъ кислотными свойствами.

Рутенистокалиевая соль K_2RuO_4 образуется при сплавленіи рутенія съ фикимъ кали и селитрой. Кристаллизуется съ 1 молекулой воды въ видѣ черныхъ призмъ съ зеленымъ отливомъ. Въ водѣ растворяется съ темно-оранжевымъ цвѣтомъ. Аналогична по свойствамъ съ марганцовистокалиевой солью; при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ переходитъ въ рутеневокалиевую соль состава KRuO_4 , съ одновременнымъ выдѣленіемъ окисла черного цвѣта, состава Ru_2O_3 (или RuO_2 ?); рутеневокалиевая соль кристаллизуется въ черныхъ октаэдрахъ съ металлическимъ блескомъ, растворимыхъ въ водѣ съ темнозеленымъ цвѣтомъ. Характерны кромѣ того четырехокись рутенія RuO_4 (рутеновый ангидридъ), образующаяся въ видѣ паровъ при пропусканіи хлора въ концентрированный растворъ рутенистокалиевой соли. При охлажденіи этихъ паровъ получается золотистожелтая кристаллическая масса, плавящаяся при 25.5° . Соответствующаа этому окислу кислота не извѣстна; четырехокисью рутенія пользуются для полученія чистаго рутенія.

О с м і й.

Осмій является аналогомъ рутенія; плавится лишь при 2500° . Извѣстны хлористыя соединенія состава OsCl_2 и OsCl_4 и окислы OsO , Os_2O_3 , OsO_2 и OsO_4 . Аналогія съ рутеніемъ проявляется въ особенности на высшихъ окис-

лахъ. При сплавленіи осмія съ фидимъ кали и селитрой образуется осмистокислородная соль K_2OsO_4 , выделяющаяся изъ воднаго раствора въ видѣ темнофиолетовыхъ октаэдровъ съ двумя молекулами кристаллизационной воды. Наиболее характернымъ соединеніемъ осмія является осмиевый ангидридъ OsO_3 ; онъ образуется при прокалываніи на воздухѣ осмія, въ видѣ мелкаго порошка, или при дѣйствіи хлора на осмія въ присутствіи воды. Водный растворъ осмиеваго ангидрида имѣетъ нейтральную реакцію и правильно называется осмиевой кислотой. Онъ применяется при работахъ съ микроскопомъ, такъ какъ органическія вещества (дѣйствующія возстановительно) выделяютъ изъ него черную металлическую осмію. Соли, отвѣчающія осмиевому ангидриду, неизвѣстны. Осмиевымъ ангидридомъ пользуются для полученія осмія въ чистомъ состояніи.

Металлическій осмія находитъ примененіе въ электрическихъ лампахъ *Ауэра фонъ Вельсбаха*, въ которыхъ тонкая осмиевая проволока накаливается электрическимъ токомъ до бѣла въ безвоздушномъ пространствѣ, подобно углю въ обыкновенныхъ калильныхъ электрическихъ лампочкахъ.

Р о д і й.

Сплавенный родій напоминаетъ по наружному виду алюминій и такъ же тягучъ, какъ серебро. Въ чистомъ состояніи получается технически изъ отлично кристаллизующейся соли состава $Rh(NH_3)_5Cl_3$ (ср. 317); кислоты и царская водка на родій не дѣйствуютъ. При прокалываніи на воздухѣ онъ превращается въ закись родія RhO . Обладаетъ способностью поглощать значительныя количества водорода. Окись родія Rh_2O_3 образуетъ соли съ кислотами. Изъ хлористыхъ соединеній извѣстенъ только хлорный родій Rh_2Cl_6 , получаемый непосредственнымъ синтезомъ изъ элементовъ въ видѣ красноватобурой массы; съ хлористыми щелочными металлами образуетъ растворимыя двойныя соли.

И р и д і й.

Иридій плавится крайне трудно и получается изъ осмистаго иридія, прокалываніемъ его въ струѣ кислорода для удаленія осмія въ видѣ осмиеваго ангидрида. Въ видѣ сплава съ платиной служитъ для приготовленія платиновыхъ тиглей, чашекъ, кубовъ для сгущенія сѣрной кислоты и т. д.; парижскій нормальный метръ состоитъ изъ сплава 90% платины и 10% иридія, такъ какъ примѣсь иридія дѣлаетъ платину менѣе подверженной химическому дѣйствію различныхъ веществъ. Царская водка на иридистую платину не дѣйствуетъ.

Иридій образуетъ два хлористыхъ соединенія, Ir_2Cl_6 и $IrCl_3$; оба они образуютъ двойныя соли съ хлористыми щелочными металлами, напр., состава $Ir_2Cl_6 \cdot 6KCl \cdot 6H_2O$ и $IrCl_3 \cdot 2KCl$; первая легко растворяется въ водѣ, вторая мало растворима. $IrCl_3$ представляетъ собою черную массу растворяющуюся въ водѣ съ интенсивнымъ краснымъ цвѣтомъ. Растворъ хлорной платины съ примѣсью иридія окрашенъ поэтому гораздо темнѣе, чѣмъ растворъ чистой хлорной платины.

П а л л а д и й.

315. Палладій представляет собою металл серебристоблѣго цвѣта, плавится при 1500° , т. е. легче платины, въ мелкораздробленномъ состояніи растворяется въ кипящей концентрированной соляной кислотѣ, сѣрной и азотной кислотѣхъ. При прокаливаніи на воздухѣ сначала окисляется и теряетъ блескъ, при болѣе высокой температурѣ снова получаетъ блестящую металлическую поверхность.

Характернымъ свойствомъ металлическаго палладія является его способность поглощать значительныя количества водорода. Свѣже прокаленная пластинка палладія поглощаетъ при обыкновенной температурѣ 370 объемовъ водорода; при электролизѣ воды съ палладіевой пластинкою въ качествѣ катода, поглощеніе доходитъ до 960 объемовъ водорода, причемъ пластинка не измѣняетъ наружнаго вида. При нагреваніи въ безвоздушномъ пространствѣ поглощенный пластинкою водородъ выдѣляется обратно.

Предполагали, что при поглощеніи палладіемъ водорода образуется химическое соединеніе состава Pd_2H . Новѣйшія изслѣдованія (*Розебома* и *Гюитсма*), произведенныя съ точки зрѣнія правила фазъ (71), показали однако, что образованіе этого соединенія (или другого аналогичнаго) является сомнительнымъ. Еслибы, дѣйствительно, происходило образованіе химическаго соединенія, мы имѣли бы при двухъ компонентахъ (Pd и H) и трехъ фазахъ (Pd , предполагаемое соединеніе и H), полное неоднородное равновѣсіе, и слѣдующія условія этого равновѣсія. Соотношеніе между давленіемъ и поглощеніемъ газа при постоянной температурѣ изображалось бы графически кривою (рис. 89), согласно которой вначалѣ, при раствореніи газа въ металлическомъ палладіи, давленіе должно было бы правильно возрастать съ увеличеніемъ содержанія газа, пока въ точкѣ *a* не образуется химическое соединеніе. При дальнѣйшемъ увеличеніи содержанія газа, давленіе должно оставаться постояннымъ до тѣхъ поръ, пока

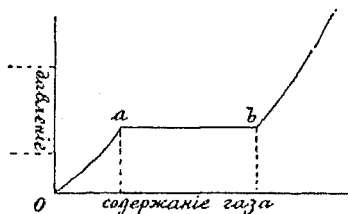


Рис. 89. Система водородъ-палладій.

фаза металла совершенно не исчезнетъ вслѣдствіе перехода его въ водородистое соединеніе. Предположимъ, что этому состоянію отвѣчаетъ точка *b*; начиная съ нея, новыя количества водорода могли бы растворяться въ образованномъ соединеніи, что также сопровождалось бы возрастаніемъ давленія съ увеличеніемъ содержанія газа. Въ точкахъ *a* и *b* должно, слѣдовательно, происходить рѣзкое измѣненіе направленія кривой давленія.

Наоборотъ, если водородистое соединеніе не образуется, и происходитъ только поглощеніе газа, мы имѣемъ два компонента при двухъ фазахъ (газъ и его растворъ), т. е. неполное равновѣсіе, и давленіе должно непрерывно увеличиваться съ увеличеніемъ содержанія газа, безъ всякихъ рѣзкихъ измѣненій направленія кривой.

Опыты показали, что кривыя давленія для различныхъ температуръ (между 0° и 190°) состоятъ изъ трехъ частей, а именно изъ двухъ возроско-

дицных частей, соединенных между собою весьма мало восходящей средней частью, которая при низких температурах проходит даже почти горизонтально, но все эти части, при всех температурах, переходить одна в другую постепенно, не резко, т. е. кривая не имеет вида, показанного на рис. 89

Эти данные говорят против возможности образования химического соединения, и доказывают постепенное поглощение газа, хотя и отличающееся от других подобных же явлений своеобразной формой кривой давлений.

Насыщенный водородом палладий действует как сильный восстановитель. Хлор и йод восстанавливаются им в хлористый и йодистый водород (ср. 200), соли окиси железа в соли закиси железа.

Палладий образует два ряда соединений, закисные по типу PdX_2 и окисные по типу PdX_4 . Характерным соединением закиси палладия является йодистый палладий PdJ_2 , выдвляемый из растворов солей закиси палладия йодистым калием в виде черного осадка. Этой реакцией иногда пользуются для отделения йода от остальных галогенов, так как хлористый и бромистый палладий легко растворимы. — Хлорный палладий $PdCl_4$ получается при растворении палладия в царской водке, образует с хлористым калием и хлористым аммонием трудно растворимые двойные соли состава $K_2PdCl_6(NH_4)_2PdCl_6$. При выпаривании раствора хлорный палладий разлагается на хлористый палладий и хлор.

П л а т и н а.

316. Платина является главной составной частью платиновых руд и в чистом состоянии получается по способу, указанному выше (313). Плавится при температурѣ около 1770° , очень ковкая и тягучая, легко вытягивается в самую тонкую проволоку и прокатывается в очень тонкія пластинки. При краснокалильном жарѣ платина дѣлается мягкой и легко куется. Сплавы платины с нѣсколькими процентами иридия находят различное применение. Платина обладает способностью поглощать кислородъ (в особенности в мелко раздробленном состоянии), вступая с нимъ отчасти в соединеніе; этимъ объясняется большая энергія различных окислительныхъ процессовъ в присутствіи платины. Изъ растворовъ платина выдѣляется восстановителями, в видѣ крайне мелкаго черного порошка, называемаго платиновой чернью. При прокаливании нашатырной платины $(NH_4)_2PtCl_6$ металлъ получается в видѣ пористой массы, такъ называемой губчатой платины. При краснокалильном жарѣ платиновая пластинка пропускаетъ водородъ, тогда какъ другіе газы ею задерживаются. Обусловливается это повидимому образованіемъ соединенія съ водородомъ или

растворимостью водорода въ платинѣ. Различныя вещества дѣйствуютъ на платину при высокой температурѣ, напр., ѣдкія щелочи, цѣанисные, сѣрнистые щелочные металлы; поэтому ихъ нельзя сплавлять въ платиновыхъ тигляхъ. Свинецъ и другіе тяжелые металлы образуютъ съ платиной при прокатываніи легкоплавкіе сплавы.

Платина образуетъ соединенія типа PtX_2 , закисныя соединенія и типа PtX_4 , окисныя соединенія. Наиболѣе извѣстна платинохлористоводородная кислота H_2PtCl_6 , образующаяся при раствореніи платины въ царской водкѣ. При выпариваніи раствора она получается въ видѣ большихъ, красноватобурныхъ, весьма гигроскопичныхъ кристлль. Въ водномъ растворѣ образуется анионъ $PtCl_6^{--}$, такъ какъ при электролизѣ платина осаждается на анодѣ (іоны платины должны наоборотъ выдѣляться на катодѣ); азотно-серебряная соль осаждаетъ изъ раствора не хлористое серебро (что можно было ожидать, если бы въ растворѣ имѣлись іоны хлора), но соединеніе состава Ag_2PtCl_6 . Для платинохлористоводородной кислоты очень характерны калиевая и аммоніевая соли состава K_2PtCl_6 и $(NH_4)_2PtCl_6$, очень трудно растворимыя въ водѣ, нерастворимыя въ спиртѣ и кристаллизующіяся при выпариваніи воднаго раствора въ видѣ небольшихъ, золотистожелтыхъ октаэдровъ. Этой калиевой солью пользуются для количественнаго опредѣленія калия въ присутствіи натрія, такъ какъ натріевая соль Na_2PtCl_6 легко растворима въ водѣ и спиртѣ.

Изъ остальныхъ соединеній платины можно упомянуть о слѣдующихъ. Если къ раствору H_2PtCl_6 прибавить ѣдкаго натра и затѣмъ уксусной кислоты, то осаждается гидратъ окиси платины $Pt(OH)_4$, растворимый какъ въ сильныхъ кислотахъ, такъ и въ щелочахъ. Поэтому наряду съ основными свойствами онъ обладаетъ и кислотными свойствами (платиновая кислота). Соли платиновой кислоты образуются при сплавленіи платины съ ѣдкими щелочами. — Хлористая платина $PtCl_2$ образуется при нагреваніи платинохлористоводородной кислоты до 200° и въ малыхъ количествахъ при выпариваніи раствора этой кислоты. Представляетъ собою зеленый, нерастворимый въ водѣ порошокъ. Съ хлористыми щелочными металлами образуетъ легко растворимыя двойныя соли, напр., $PtCl_2 \cdot 2NaCl$. — Извѣстны кромѣ того двойныя синеродистыя соединенія платины съ различными металлами, напр., $K_2PtCu_4 \cdot 3H_2O$, $BaPtCu_4 \cdot 4H_2O$ и др. Платиновосинеродистый барій дѣлаетъ види-

мыми лучи *Рентгена*. Для всѣхъ этихъ двойныхъ солей характерны ихъ яркіе цвѣта и сильный дихроизмъ.

Бредигъ, пропуская вольтовую дугу между платиновыми проволоками въ дистиллированной водѣ, получилъ платину въ состояніи до того мелкаго распыленія, что частички платины проходятъ черезъ фильтръ, и жидкость даже подъ микроскопомъ не обнаруживаетъ отдѣльныхъ частичекъ металла. Полученная жидкость, питтеспиночернаго цвѣта, обладаетъ въ высокой степени каталитическими свойствами, во многихъ отношеніяхъ напоминающими дѣйствіе органическихъ ферментовъ. Напр., самыя незначительныя количества такой распыленной платины обладаютъ еще каталитическимъ дѣйствіемъ — 1 граммъ-атомъ платины въ 70 милліонахъ литровъ воды значительно ускоряетъ, напр., разложеніе перекиси водорода; далѣе, каталитическое дѣйствіе такой жидкости, какъ и у растворовъ органическихъ ферментовъ, при храненіи медленно измѣняется, быстрѣе при прибавленіи нѣкоторыхъ веществъ и при нагреваніи. Особенно рѣзко эта аналогія проявляется въ томъ, что тѣ и другія жидкости утрачиваютъ активность отъ прибавленія ничтожныхъ количествъ нѣкоторыхъ ядовъ: 10^{-6} граммъ-молекулъ спиртовой кислоты въ литрѣ значительно ослабляетъ каталитическое дѣйствіе; такое же вліяніе оказываетъ и сулема.

Амміачныя соединенія металловъ восьмой группы.

317. Элементы восьмой группы, особенно кобальтъ и платина, и нѣкоторые элементы другихъ группъ (Cu, Cr и др.), образуютъ характерныя металлоамміачныя соединенія. По эмпирическому составу эти соединенія представляютъ собою соли въ соединеніи съ одной или нѣсколькими молекулами амміака. Для кобальта они приготовляются прибавленіемъ амміака къ растворамъ бромистаго и хлористаго кобальта, азотнокобальтовой соли и т. п., до растворенія первоначально образующагося осадка. Получаемый растворъ поглощаетъ затѣмъ кислородъ изъ воздуха и, если черезъ нѣкоторое время прибавить къ нему той же кислоты, соль которой была взята для реакціи, выпѣляется кристаллическій осадокъ кирпично-краснаго цвѣта состава $\text{Co}_2\text{Cl}_6 \cdot (\text{NH}_3)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_3)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т. д. Эти соединенія называются розекобальтовыми солями (хлористыя, азотнокислыя и т. д.). При слабомъ нагреваніи ихъ раствора въ кислотахъ образуются пурпурекобальтовыя соли состава $\text{Co}_2\text{X}_6(\text{NH}_3)_{10}$, (X = Cl, Br, NO_3 и т. д.) и отличающіяся фіолетовымъ или пурпуровымъ цвѣтомъ. — Далѣе, лугекобальтовыя соли, напр., хлористый лугекобальтъ $\text{Co}_2\text{Cl}_6(\text{NH}_3)_{12}$, получаютъ при прибавленіи къ амміачному раствору соли кобальта, хлористаго аммонія и какого либо окислителя (брома). Хлористый

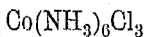
лугеокобальтъ кристаллизуется въ видѣ желтовато-красныхъ призмъ, медленно растворяющихся въ холодной водѣ.—Кромѣ того извѣстны производныя перечисленныхъ солей, образующіяся посредствомъ замѣщенія хлора и т. п. группами NO_2 , напр., хлористый кроцеокобальтъ $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_3$; хлористый ксантокобальтъ $\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_{10}$; хлористый флавокобальтъ $\text{Co}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_{10}$. Они образуются при дѣйствіи азотистой кислоты на аммиачные растворы солей кобальта.

Платина также образуетъ различныя платиноаммиачныя соединенія, напр., при дѣйствіи на холоду амміака на солянокислый раствор хлористой платины образуется зеленый осадокъ; при кипяченіи жидкости вмѣстѣ съ образовавшимся осадкомъ получается въ осадкѣ хлористый платодіаммоній (зеленая соль Магнуса), состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, въ растворѣ же имѣется хлористый платосемидіаммоній $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$; въ обѣихъ этихъ соляхъ хлоръ можетъ быть замѣщенъ бромомъ, іодомъ или группой NO_2 . При нагреваніи хлористаго платодіаммонія до 220° — 270° образуется хлористый платозаммоній $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, желтаго цвѣта, кристаллическаго строенія, трудно растворимый въ водѣ. При окисленіи (напр., хлоромъ) эта соль переходитъ въ хлористый платинаммоній $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Cl}_4$; такимъ же образомъ изъ хлористаго платодіаммонія получается хлористый платиндіаммоній $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{Cl}_4$ и т. д. Очень многія изъ этихъ сложныхъ соединеній открыты *Йернсенемъ*.

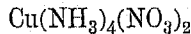
Въ 1893 г. *Вернеръ* далъ общую теорію всѣхъ разнообразныхъ соединеній этого рода; такъ какъ его выводы имѣютъ общее значеніе для всей неорганической химіи, слѣдуетъ въ концѣ изложенія остановиться нѣсколько подробнѣе на его теоріи.

Вернеръ дѣлитъ металлоаммиачныя соединенія на два класса. Къ первому классу принадлежатъ соединенія, которыя на одинъ атомъ металла содержатъ шесть молекулъ амміака или могутъ быть произведены изъ этихъ соединеній.

Соединенія второго класса содержатъ на одинъ атомъ металла четыре молекулы амміака или могутъ быть произведены изъ этихъ соединеній. Примѣромъ могутъ служить:

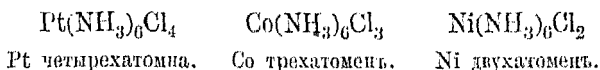


Хлористый лугеокобальтъ.

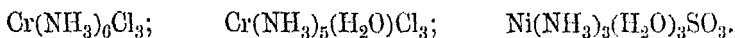


Аммиачное соединеніе азотномѣдной соли.

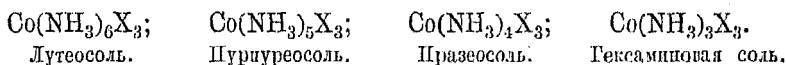
По эквивалентности металла оба эти класса можно разбить на нѣсколько группъ, напр., первый классъ на группы:



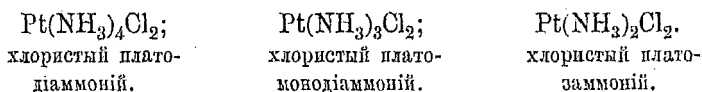
Изъ соединенийъ съ комплексомъ $\text{M}(\text{NH}_3)_6$ ($\text{M} =$ атомомъ металла) можно замѣною молекулъ NH_3 другими группами произвести различныя другія соединенія того же типа, но общее число такихъ молекулъ и группъ, соединенныхъ съ солью металла, должно оставаться равнымъ шести. Молекулы NH_3 замѣщаются въ подобныхъ производныхъ преимущественно молекулами H_2O . Примерами такого замѣщенія могутъ служить соли состава:



Отъ этихъ соединенийъ, т. е. заключающихъ въ себѣ комплексъ MA_6 (гдѣ $\text{A} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ или другимъ молекуламъ), можно путемъ выдѣленія молекулъ A получать новыя соединенія, напр.:



Для соединенийъ второго класса $\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ имѣемъ то же самое; аммиакъ можетъ быть замѣщенъ въ нихъ различными другими молекулами, или съ потерей части аммиака они образуютъ новыя соединенія, генетически съ ними связанныя, напр.:



Эти два класса металлоаммиачныхъ солей охватываютъ всѣ извѣстныя соединенія этого рода, и систематика ихъ дѣлается такимъ образомъ довольно прочною.

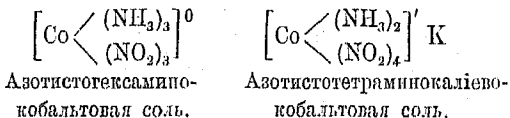
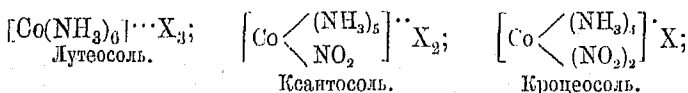
318. Описанное выдѣленіе аммиака сопровождается существеннымъ измѣненіемъ строенія этихъ комплексныхъ соединенийъ. Для поясненія остановимся на хлористыхъ лутеосоединеніяхъ. Въ водномъ растворѣ, судя по значительной электропроводности, они въ значительной степени разлагаются на іоны. Ионами является группа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и 3Cl^- , такъ какъ съ одной стороны весь хлоръ непосредственно осаждается растворомъ азотносеребряной соли, т. е. всѣ три атома хлора имѣются въ растворѣ въ видѣ іоновъ, съ другой стороны растворъ не даетъ обычныхъ реакцій кобальта и аммиака. При переходѣ лутеосоли съ потерей 1 молекулы аммиака въ пурпуреосоли, одинъ изъ атомовъ галогена терлетъ свойства іона, такъ какъ изъ раствора хлористыхъ пурпуреосоединеній при

дѣйстви азотносеребряной соли осаждаются только два атома хлора; вмѣстѣ съ тѣмъ и электропроводность значительно уменьшается. То же самое наблюдается при переходѣ хлористаго пурпуреометалла въ праезоединеніе, въ водномъ растворѣ котораго имѣется только одинъ атомъ хлора въ состояніи іона. Наконецъ, гексаминовія соли въ растворѣ совершенно не образуютъ іоновъ; напр., растворъ азотистогексаминокобальтовой соли $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ не обладаетъ замѣтной электропроводностью.

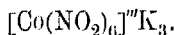
Изъ этого слѣдуетъ, что въ растворѣ лутеосоли имѣется три аніона и трехатомный іонъ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, въ растворѣ пурпуреосоли два аніона и двухатомный іонъ $[\text{Co} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{X} \end{smallmatrix} \right\rangle]^{2+}$, въ растворѣ праезосоли одинъ аніонъ и одноатомный іонъ $[\text{Co} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{X}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle]$, тогда какъ въ гексаминовыхъ соединеніяхъ комплексъ $[\text{Co} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{X}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle]$ вовсе не распадается на іоны, т. е., другими словами, нейтраленъ (нулевой атомности). Полная аналогія наблюдается и на соединеніяхъ второго класса при послѣдовательной потерѣ молекулъ амміака. Характерно, что число группъ и элементовъ, содержащихся въ комплексномъ іонѣ вмѣстѣ съ металломъ, въ первомъ классѣ всегда равно шести, а во второмъ—четыремъ. *Вернеръ* предполагаетъ, что они соединены непосредственно съ металломъ, тогда какъ атомы галоидовъ или отрицательныя группы, переходящія въ состояніе іоновъ, соединены съ атомомъ металла черезъ посредство амміака (съ пятиатомнымъ атомомъ азота).

Другими словами, во всѣхъ этихъ перемѣщеніяхъ сохраняется координаціонное число шесть.

319. Не менѣе характерны явленія при дальнѣйшемъ замѣщеніи амміака отрицательными группами или элементами. Въ этомъ случаѣ нейтральный комплексъ $[\text{Co} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{X}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle]$ переходитъ въ состояніе отрицательнаго іона и получается, напр., рядъ солей состава:



Конечнымъ членомъ этого ряда слѣдуетъ считать двойную азотистокаліевокобальтовую соль (310) состава:



Число соединенийъ съ комплексомъ MX_6 въ видѣ трехатомнаго іона очень велико; къ нимъ, напр., относятся красная синильная соль K_3FeCy_6 и аналогичныя соединенія кобальта, иридія, родія и т. д.

Въ другихъ соединеніяхъ, съ четырехатомнымъ (Pt) или двуатомнымъ (Ni) металломъ мы встрѣчаемъ тѣ же соотношенія. Заменяя амміакъ, различные атомы или группы входятъ въ составъ комплекснаго катиона, который при этомъ послѣдовательно дѣлается все менѣе положительнымъ и наконецъ получаетъ свойства аніона; такимъ образомъ получилась возможность систематизировать различныя соединенія на первый взглядъ совершенно произвольнаго состава. Изъ соединенія $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$ получаются индифферентныя платинамины состава $[\text{Pt} \left\langle \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{X}_4 \end{matrix} \right\rangle]$, а затѣмъ, заменяя въ нихъ двѣ послѣднія группы NH_3 галоидомъ, получаемъ двуатомный іонъ $(\text{PtX}_6)''$, заключающійся въ хлороплатинатѣ калия (316). Къ этому же типу принадлежатъ аналогичныя соединенія олова, напр., $(\text{NH}_4)_2(\text{SnCl}_6)$ (пиккзальтъ), кремнефтористоводородная кислота $\text{H}_2(\text{SiF}_6)$ и ея соли и др.

При аналогичномъ замѣщеніи амміака въ соединеніяхъ типа $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, мы опять приходимъ къ нѣкоторымъ, описаннымъ уже ранѣе соединеніямъ. Полное замѣщеніе NH_3 отрицательными группами или атомами даетъ четырехатомный аніонъ, заключающійся, напр., въ желтой синильной соли $[\text{FeCy}_6]\text{K}_4$ и ея аналогахъ.

Для многочисленныхъ металлоамміачныхъ соединеній и двойныхъ солей получается такимъ образомъ общая классификація, основанная на предположеніи, что эти металлы обладаютъ свойствомъ соединяться съ шестью молекулами (NH_3 , H_2O и т. д.) или атомами съ образованіемъ комплексныхъ іоновъ, комплексныхъ солей и гидратовъ. Гипотеза эта приводитъ къ цѣлому ряду другихъ выводовъ, вдаваться въ обсужденіе которыхъ здѣсь нѣтъ возможности.

Разсмотримъ еще данныя для хлорнаго хрома. Извѣстны два гексагидрата съ формулой $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, одинъ синяго цвѣта, а другой зеленаго. Синій гексагидратъ содержитъ три іонныхъ атома

хлора и по своимъ свойствамъ долженъ быть разсматриваемъ какъ соединеніе состава $(Cr(OH_2)_3)Cl_3$. При потерѣ двухъ молекулъ воды это соединеніе переходитъ въ дихлоротетрагидрохлорный хромъ, съ формулой $(Cl_2Cr(OH_2)_3)Cl$, который содержитъ всего одинъ ионизируемый атомъ хлора.

Если кристаллизовать изъ воды дихлоротетрагидрохлорный хромъ, то онъ присоединяетъ двѣ молекулы послѣдней и переходитъ въ такъ называемый зеленый гидратъ, состава $(Cl_2Cr(OH_2)_4)Cl + 2H_2O$, который изомеренъ съ синимъ гидратомъ. Зеленый гидратъ содержитъ только одинъ атомъ хлора, способный непосредственно осаждаться при дѣйствіи азотносеребряной соли. Отмѣтимъ еще, что возможно наблюдать переходъ зеленого гидрата въ синій, что сопровождается перемѣщеніемъ молекулъ воды, обуславливающихъ изомерию.

Извѣстны еще и другіе случаи изомеріи для разсматриваемыхъ комплексныхъ соединеній,—это такъ называемые стереоизомеры (т. е. такіе изомеры, которые отличаются только по пространственному распредѣленію входящихъ въ составъ соединенія группъ и атомовъ). Такъ, напр., извѣстны два ряда диплатинаминовыхъ соединеній, типа $Pt(NH_3)_2$, установленныхъ еще въ 1870 году.

X_4

Болѣе позднія изслѣдованія показали, что аналогичная изомерія

А

существуетъ также для соединеній типа Mn . Это объясняется тѣмъ

В₂

предположеніемъ, что эти шесть группъ октаэдрически расположены вокругъ центрального атома, какъ видно изъ ниже приведенныхъ фигуръ (Рис. 90 и 91):

А

Тогда какъ для соединеній типа M 5 изомеры невозможны и въ

В

дѣйствительности и не найдены.

320. Расширеніе понятія „валентность“, предложенное *Вернеромъ*. Въ вопросѣ о классификаціи химическихъ соединеній, содержащихъ кристаллизационную воду, амміакъ и др. за послѣднее время сдѣланы большіе успѣхи, благодаря работамъ *Вернера*, а съ точки зрѣнія электровозбудительной силы—*Абена*. Въ основѣ разсужденій упомянутыхъ ученыхъ лежитъ старая система *Берцелиуса*, схема которой (съ современными символами) такова: подъ вліяніемъ электрическихъ зарядовъ калий и кислородъ соединяются

и даютъ K_2O ; сбра съ кислородомъ соответственно даютъ SO_3 . При взаимодействіи K_2O и SO_3 молекулы эти соединяются вслѣд-

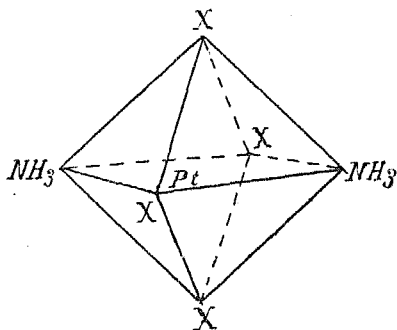


Рис. 90.

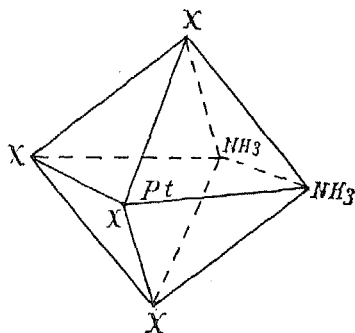


Рис. 91.

ствіе достаточнаго положительнаго заряда у K_2O и такого же отрицательнаго заряда у SO_3 . Полученное соединеніе $K_2O \cdot SO_3$ далѣе соединяется съ аналогичнымъ соединеніемъ $Al_2O_3 \cdot 3SO_3$, причеиъ получаются квасцы. *Берцеліусъ* полагалъ, что первоначальныя валентности (электрическіе заряды) элементарныхъ атомовъ взаимно соединены въ окислахъ, причеиъ остаются болѣе слабыя остаточныя валентности („остаточные заряды“), благодаря которымъ двойныя соединенія переходятъ въ тройныя (напр., въ соляхъ). Далѣе, благодаря остаточному сродству, двѣ соли соединяются съ образованіемъ двойныхъ солей.

Понятіямъ *Берцеліуса* о первоначальныхъ и остаточныхъ зарядахъ у *Вернера* соответствуютъ понятія о „главной“ и „побочной“ валентности, а у *Абегга* — о „нормальной“ валентности и „контравалентности“.

Остановимся на металлоамміачныхъ соединеніяхъ.

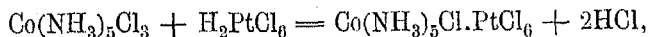
Изслѣдованія *Вернера* и многихъ другихъ ученыхъ значительно расширили эту область; въ настоящее время уже извѣстно приблизительно 1700 соединеній общаго типа $MX_n(NH_3)_m$, въ которыхъ X обозначаетъ остатокъ кислоты. Заслуга теоретическаго разсмотрѣнія этихъ соединеній принадлежитъ преимущественно *Вернеру*; эти изслѣдованія привели къ ознакомленію со строеніемъ неорганическихъ соединеній, въ особенности комплексныхъ солей, а потому коснемся этого вопроса нѣсколько подробнѣе.

Разсмотримъ сначала соединенія перваго класса, триаминкобальтнитритъ, $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$. Это соединеніе можно перекристаллизовать изъ горячей воды, подкисленной уксусной кислотой, причемъ азотистая кислота не выдѣляется; разбавленные минеральныя кислоты на холоду на нее не дѣйствуютъ. Электропроводность его воднаго раствора равна приблизительно нулю. Очевидно, это вещество не обладаетъ свойствами обыкновенной азотистокислой соли; группы NO_2 должны быть иначе связаны въ молекулѣ. Амміакъ также иначе связанъ чѣмъ въ амміачныхъ соляхъ. Это вытекаетъ между прочимъ уже изъ того, что соединеніе не является электролитомъ, а также изъ того, что амміакъ не отщепляется даже при дѣйствіи концентрированныхъ кислотъ. Группы NH_3 не соединены съ кислотными группами въ молекулѣ, т. к., при дѣйствіи энергичныхъ реагентовъ, послѣднія замѣщаются новыми группами безъ выдѣленія частей амміака; поэтому исключена возможность участія кислотныхъ остатковъ въ спайваніи амміачныхъ группъ. Для рѣшенія вопроса о способѣ соединенія амміачныхъ группъ слѣдуетъ еще отмѣтить, что отдѣльныя молекулы амміака способны замѣщаться иными молекулами. Этимъ доказывается, что каждая молекула амміака въ отдѣльности находится въ связи независимо отъ остальныхъ молекулъ. Отсюда, повидимому, слѣдуетъ, что молекулы NH_3 непосредственно соединены съ атомами металла. Впрочемъ, *Вернеръ* даетъ аналогичное объясненіе и для кислотныхъ остатковъ ввиду ихъ особыхъ свойствъ. Такимъ образомъ особыя свойства группъ въ соединеніяхъ типа $\text{MX}_n(\text{NH}_3)_m$ объясняются тѣмъ, что эти группы находятся въ непосредственной связи съ атомами металла; этотъ принципъ оказался незамѣнимымъ для классификаціи разсматриваемыхъ соединеній. Однако, съ принятіемъ этого принципа необходимо допустить расширеніе понятія „валентность“ (атомность). Такъ, напр., кобальтъ въ своихъ соляхъ и окислахъ не болѣе чѣмъ трехатоменъ. Если же допустить непосредственное присоединеніе трехъ группъ NH_3 и трехъ группъ NO_2 къ атому металла то кобальтъ становится уже шестнадцатомъ. Какъ упомянуто выше по *Вернеру* приходится допустить существованіе главныхъ валентностей и побочныхъ валентностей. Главныя валентности отвѣчаютъ обычнымъ атомностямъ; они соединяютъ между собою преимущественно такія атомы или группы, которыя способны существовать самостоятельно, какъ, напр., Na — Cl , K — NO_3 , и др. Побочныя валентности, напротивъ того, соеди-

являютъ такія группы, которыя не способны существовать въ видѣ самостоятельныхъ іоновъ, какъ, напр., $-\text{OH}_2$, $-\text{NH}_3$, $-\text{ClK}$ и др. Вернеръ полагаетъ, что атомы или группы, непосредственно связанные съ центральнымъ атомомъ металла, сферически расположены въ первой зонѣ. Такой комплексъ способенъ даже соединяться съ различнымъ количествомъ атомовъ или группъ, которыя можно себѣ мысленно представить во второй зонѣ, т. е. они соединены съ атомомъ металла только косвенно. Въ общемъ группы или атомы второй зоны представляютъ собою только зонообразователи.

Число побочныхъ валентностей такъ же ограничено, какъ и число главныхъ валентностей. Для большого числа элементовъ оказалось, что число атомовъ или группъ способныхъ непосредственно соединиться съ центральнымъ атомомъ металла, равно шести. Только для нѣкоторыхъ элементовъ оно меньше, напр., для атома углерода, не имѣющаго побочныхъ валентностей; для углерода это число равно четыремъ. Вернеръ называетъ его координаціоннымъ числомъ. Для углерода число главныхъ валентностей и координаціонное число совпадаютъ; для всѣхъ другихъ элементовъ эти величины различны ¹⁾; координаціоннымъ числомъ называютъ также то число, которое показываетъ, сколько элементовъ или группъ присоединены въ первой зонѣ къ центральному атому.

Установлены различныя признаки для того, чтобы опредѣлить, которыя атомы или группы находятся въ первой или второй зонѣ; всѣ эти признаки въ общемъ сводятся къ тому, чтобы рѣшить, являются ли они „іогенными“ или нѣтъ. Въ первомъ случаѣ считаютъ, что они сгруппированы во второй зонѣ; если же они не содержатся въ видѣ іоновъ въ водномъ растворѣ, то ихъ считаютъ въ первой зонѣ. Такимъ образомъ, въ соединеніи $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ всего $\frac{2}{3}$ хлора непосредственно осаждается при дѣйствіи азотносеребряной соли; это соединеніе реагируетъ только съ одной граммъ-молекулой платиновохлористоводородной кислоты:

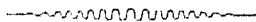


а при дѣйствіи концентрированной сѣрной кислоты всего $\frac{2}{3}$ хлора

¹⁾ По Абецу каждый элементъ имѣетъ восемь валентностей.

выдѣляется въ видѣ HCl . Поэтому приходится принять, что одинъ атомъ хлора координированъ, тогда какъ два другихъ атома находятся во второй зонѣ, т. е. строеніе соединенія выражается формулой: $\left(\text{Co} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{---} \\ \text{(NH}_3\text{)}_5 \end{array} \right) \cdot \text{Cl}_2$.

Подробности въ этой области можно найти въ специальныхъ изслѣдованіяхъ *Вернера*.



ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Числа обозначают страницы.

- Абеггъ 516. 517. 519.
Абель 345.
Авогадро 45. 48. 49. 50. 51. 52. 53.
54. 65. 66. 309.
Амперъ 48.
Анаксагоръ 32.
Аристотель 392.
Аррениусъ 103. 109. 376.
Д'Арсеъ 255.
Макъ-Артуръ 388.
Р. Аустэнъ 489.
Ауэръ 276. 464. 466. 468. 507.
Баляръ 72. 92.
Бальмеръ 413.
Н. Н. Бекетовъ 329. 330.
Беккерель 418.
Бекманъ 71.
Беритсенъ 140.
Бертело 54. 77. 161. 163. 167. 190.
263. 272. 350.
Берцелиусъ 27. 33. 34. 157. 296. 324.
434. 516. 517.
Биркеландъ 199. 200. 402.
Боденштейнъ 18.
Войль 53. 54. 63. 64. 167. 392. 416.
421.
Вомé 145. 151.
Брандъ 207.
Браунеръ 326. 466.
Бредигъ 391. 511.
Брюль 60.
Бунзенъ 276. 278. 347. 410. 412. 419.
440. 441.
Буссенго 173. 174.
Буть (Ансельмъ де) 255.
Бэверъ 351. 430.
Ваккенродеръ 155.
Валентинъ Базилій 243.
Вантъ-Гоффъ 63. 64. 65. 79. 168. 354.
355. 356. 401. 406.
Ванъ дэръ-Ваальсъ. 34. 117.
Вельдонъ 483.
Вернеръ 512. 516. 517. 518. 519. 520.
Винклеръ 287. 323. 324.
Вудъ 250.
Галль 456.
Гампсонъ 176.
Ганъ 470.
Гарриксъ 333.
Гарнье 502.
Гаттерманъ 80. 187.
Гейслеръ 411.
Генри 13. 42. 43. 103. 140. 350. 454.
Геру 450.
Гессъ 163. 164. 165.
Гитторфъ 411.
Гловеръ 143. 145.
Готтсéma 508.
Гольдшмидтъ 457. 471. 482.
Гольдштейнъ 55. 420.
Гофманъ 29. 50.
Грабау 328.
Гутцейтъ 233. 235.
Гэй-Люссакъ 45. 47. 53. 54. 63. 64.
76. 95. 143. 145. 200. 204. 328.
Дальтонъ 31. 32. 33. 47. 418.

- Даниэль 437. 438.
 Деберейнеръ 311.
 Девилль-Сент-Кларъ 81. 135. 456.
 Демокритъ 32.
 Демббесъ 117. 118.
 Демиллькрестъ 493.
 Диконъ 39.
 Диксонъ 272. 273.
 Динпель 208.
 Друммондъ 17.
 Дюлонгъ 305. 307. 423.
 Дюма 27. 28. 173. 174. 201.
 Дьюаръ 13. 16. 178. 180.
 Дэви 255. 277. 328. 340. 434.
 Жераръ 48.
 Зейбертъ 324.
 Јергенсенъ 512.
 Кавендинъ 20. 172.
 Кадэ 255.
 Кайзеръ 413. 414.
 Касснеръ 301.
 Кастнеръ 328.
 Кинъ 123. 124.
 Кирхгофъ 347. 410. 412. 419.
 Клитчъ 146. 147.
 Когенъ 444.
 Кольраушъ 23.
 Кошъ 307.
 Краузе 255.
 Куртуа 76.
 Курциусъ 186.
 Кюле 279.
 Кюри 418.
 Лавуазье 12. 15. 20. 21. 171. 172. 255.
 Ладенбургъ 57.
 Лебланъ 151. 334. 335. 338. 344. 346.
 Левкиниъ 32.
 Лейденфростъ 178.
 Леклаше 440. 441.
 Лекось-де-Буабодранъ 414. 461.
 Ле-Шателье 167. 194. 265. 356.
 Линде 176. 178.
 Лобри-де-Брюинъ 186. 188.
 Лорренъ (Франсуа Этьенъ де) 255.
 Лунге 142.
 Люшке 441.
 Макиеръ 255.
 В. Мариновальдъ 314.
 Мартэнъ 493.
 Ванъ-Марумъ 54. 211.
 Маршъ 234. 235. 245.
 Массонъ 315.
 В. Мейеръ 50. 77. 78. 244.
 Л. Мейеръ 45. 311. 324. 325.
 Менделѣевъ 311. 315. 316. 318. 319.
 323. 324. 461. 466. 467.
 Меншинъ 244.
 Меркъ 58.
 Митчерлихъ 212. 309.
 Михельсонъ 413.
 Моассанъ 18. 43. 73. 87. 88. 89. 255.
 256. 257. 258. 261. 280. 467. 471.
 481.
 Морлей 37.
 Моръ 496.
 Мутманъ 199. 479.
 Нейманъ 307. 308. 309.
 Неристъ 55. 159. 192. 298. 434. 435.
 436. 450. 469.
 Несслеръ 431.
 Нобель 345.
 Норденшильдъ 172.
 Ньюландсъ 311.
 Ньютонъ 250. 255.
 Онгстрёмъ 413.
 Освальдъ 37. 39. 104. 359. 365. 375.
 395. 471. 473.
 Парксъ 379.
 Парменидъ 32.
 Пастёръ 25.
 Паттиксонъ 379.
 Перро 78.
 Пикте 169.
 Плюкверъ 55. 180. 411.
 Пристлей 171. 172.
 Пру 326.
 Пти 305. 307. 423.
 Пфефферъ 64. 65.
 Ралеъ 178. 199.
 Рамсай 178. 179. 180. 422. 452. 470.
 Рашигу 206.
 Рейхеръ 122.

Рентгенъ 511.
Реньо 307. 308.
Ретжерсъ 209. 231.
Ридбергъ 413. 414.
Розе 250. 455.
Розеboomъ 256. 489. 508.
Роуландъ 413. 417.
Руаль 255.
Рунге 413. 414.
Рутерфордъ 419. 421.
Сименсъ 493.
Содди 422.
Сольвэй 338. 340.
Спрингъ 34.
Сталь 172.
Стассано 488.
Стасъ 27. 28. 97. 261. 326. 380.
Стевенгагенъ 479.
Тенаръ 62. 328.

Тиле 206.
Томасъ 493.
Томсенъ 161.
Томсонъ 37.
Траверсъ 179.
Траубе 58.
Фарадэй 418.
Фогель 410.
Фреми 324.
Чансъ 337.
Шамберланъ 25.
Шееле 90. 172. 207.
Шёнбейнъ 54.
Шенкъ 210.
Шлиппе 249.
Шютценбергеръ 139.
Эйде 199. 200. 402.
Эльбсъ 440.
Эмпедокль 32.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Числа обозначают страницы.

- Авгитъ 394.
Авогадро-Жерара гипотеза 48.
Агатъ 283.
Аддитивность физических свойствъ 367.
Адскій камень 387.
Азбестъ 394.
Азидъ серебра 186.
Азиды 186.
Азота закись 189.
— окись 191.
— соединенія съ кислородомъ 189.
Азотистая кислота 196.
Азотистоводородная кислота 186.
Азотистокаліевокальцовая соль 515.
Азотистые металлы см. соотв. металлъ.
Азотистый ангидридъ 193.
Азотная кислота 198.
— дымящая красная 199.
Азотноватистая кислота 195.
Азотноватый ангидридъ 193.
Азотной кислоты соли см. соотв. металлъ.
— составъ 203.
— техническое полученіе 199.
Азотномѣдной соли амміачное соединеніе 512.
Азотный ангидридъ 194.
Азотъ 169.
— іодистый 188.
— хлористый 187.
- Aqua regia 205.
Аккумуляторъ 439.
Активнѣй 422.
Алебастръ 397.
Алкаліметрія 368.
Аллотропія 58.
Алмазь 254.
Алхиміи 391.
Альгаротовъ порошокъ 246.
Алюминатъ 456.
Алюминіевая бронза 457.
Алюминій 455.
— гидратъ окиси 458.
— окись 458.
— силикатъ 460.
— стѣрнокислый 459.
— хлористый 458.
Амальгама алюминія 457.
— барія 408.
— натрія 428.
— олова 291.
Амальгамы 428.
Амблгонитъ 326.
Аметистъ 279.
Амидосульфоновая кислота 206.
Амидофосфорная кислота 230.
Амидъ азотной кислоты 206.
Амиды кислотные 205.
Амміакъ 181.
Амміачный способъ производства соды 338.
Аммоніевомагніевая соль мышьяковой кислоты 239.

- фосфорной кислоты 225.
 Аммоній 283 и 349.
 — сѣрнистый 353.
 — хлористый 351.
 Аммонія амальгама 183.
 — гидратъ окиси 184.
 — соли 349.
 Ампера гипотеза 48.
 Аналоги — элементы 319.
 Анатазъ 467.
 Ангидридъ іодноватый 99.
 Ангидритъ 401.
 Аніонъ 104.
 Аноды 104.
 Антимоніа и сѣрной кислоты
 соль 247.
 Антимонилъ 247.
 Антихлоръ 138.
 Антрацитъ 259.
 Апатитъ 207.
 Аргентаъ 503.
 Аргиродитъ 287.
 Аргонъ 178.
 Ареометръ Боге 151.
 Аррагонитъ 397.
 Атмосферный воздухъ 171.
 Атомнаго вѣса опредѣленіе 37.
 Атомная теорія 31.
 Атомность 129.
 — іоновъ 131.
 — максимальная 130.
 — нулевая 514.
 Атомный объемъ 312.
 Атомныхъ вѣсовъ таблица 316. 318.
 Атомъ 32. 52.
 Аурипигментъ 231.
 Ацетиленъ 264.
 Ауэра горѣлка 468.
 Ацидиметрія 368.
- Бальмера формула 413.
 Барій 407.
 Барія окись 408.
 — соли 408.
 Бассейны для испаренія воды 331.
 Бекмана приборъ 71.
 Бѣтское стекло 404.
- Бериллій 393.
 Бериллія соединенія 393.
 Бериллъ 393.
 Бессемерованіе 492.
 Благородные металлы 380.
 Блески 111.
 Блескъ висмутовый 249.
 — кобальтовый 231. 500.
 — молибденовый 478.
 Блескъ мѣдносеребряный 378.
 — мѣдный 372.
 — никкелевый 502.
 — свинцовый 297.
 — серебряный 377.
 — сурьмяный 243.
 Богемское стекло 407.
 Бокситъ 458.
 Болотный газъ 262.
 Бористый магній 452.
 Борная кислота 453.
 Борный ангидридъ 453.
 Борофтористоводородная кислота
 453.
 Боръ 451.
 — водородистый 452.
 — фтористый 453.
 — хлористый 452.
 Браунера предположеніе 466.
 Брома кислородныя соединенія 98.
 Бромангидридъ 152.
 Бромистый водородъ 74.
 Бромистыя соединенія 72. 74.
 Бромноватая кислота 98.
 Бромноватистая кислота 98.
 Бромъ 72.
 Бронза 291.
 — колокольная 291.
 — кремнистая 291.
 — пупечная 291.
 — фосфористая 291.
 Брукитъ 467.
 Бура 454.
 Butyrum antimonii 245.
 Бюретка 156.
 Вѣдла баритовыя 408.
 — свинцовыя 303.
 — цинковыя 424.

- Вавелитъ 207.
 Ваккенродера растворъ 155.
 Валентность главная 518.
 — нормальная 517.
 — побочная 518.
 Ванадинитъ 470.
 Ванадій 470.
 Ванадія соединенія 470.
 Вантъ-Гоффа принципъ подвижнаго
 равновѣсія 168.
 Варехъ 76.
 Вельдона способъ 483.
 Вермилютъ 433.
 Вернера теорія 512.
 Вещество 4.
 — нерастворимое 353.
 Взрывчатая смѣсь съ метаномъ 263.
 Вивіанитъ 207.
 Висмута гидратъ окиси 251.
 — окислы 250. 251.
 — соли 251.
 — сплавы 250.
 — сѣрнистыя соединенія 252.
 — хлорокись 250.
 Висмутовая кислота 251.
 Висмутъ 249.
 — азотнокислый основной 251.
 — хлористый 250.
 Витеритъ 407.
 Вода 20.
 — баритовая 408.
 — въ природѣ 24.
 — горькая 25.
 — дистиллированная 22. 299.
 — дождевая 24.
 — лавелевая 94.
 — желѣзистая 25.
 — известковая 398.
 — кислая 25.
 — ключевая 24.
 — рѣчная 24.
 — минеральная 25.
 — морская 26.
 — нитъевая 25.
 — соленая 25.
 — сѣрная 25.
 Водопроводъ 25. 299.
 Водородистыя соединенія см. соотв.
 металлъ
 Водородъ 15.
 — многостранный 128.
 Воды жесткость 403.
 — разложеніе 26.
 — составъ 26.
 — физическія свойства 23.
 — цѣлѣть 26.
 — электропроводность 23.
 Водяной газъ 265.
 Возгонка 7.
 Воздухъ 171.
 — огненный 172.
 Воздушный цементъ 398.
 Возстановленіе 19.
 Волна взрывная 273.
 Вольфрама соединенія 480.
 Вольфрамитъ 479.
 Вольфрамовая сталь 479.
 Вольфрамъ 479.
 Вуда металлъ 250.
 Вульвова стеклянка 21.
 Выварка соли 332.
 Вывѣтриваніе 328. 334.
 Вытравка на граняхъ кристалловъ 310.
 Вытравка стекла 91.
 Выщелачиваніе плава 336.
 Въсь абсолютный атомовъ 33.
 — атомный 52.
 — атомовъ относительный 34.
 — эквивалентный 35.
 Гадолинитъ 464.
 Гадолиній 467.
 Газовая горѣлка Ауэра 276.
 Газовый уголь 259.
 Газокаляльное освѣщеніе 468.
 Галлій 461.
 Галмей 422.
 Гальваноцелестика 373.
 Галоидангидриды 152. 205.
 Галоидные металлы, см. соотв. ме-
 таллы
 Гарниеритъ 502.
 Гаусманитъ 482.
 Гейслера трубка 411.

Гексаметофосфорная кислота 227.
 Гексаминовая соль 513.
 Гелій 409. 179.
 Генри законъ 13.
 Германий 287. 323.
 Германия соединенія 288.
 Гессса законъ 163.
 Гидразинъ 185.
 — сѣрниокислый 186.
 Гидратъ хлора 41.
 Гидрогель 286.
 Гидрозоль 286.
 Гидроксиламиндисульфоновая кислота 206.
 Гидроксиламинъ 188.
 Гидролизъ 295. 455. 496.
 Гидросѣрнистая кислота 139.
 Гинетова зелень 138. 472.
 Гипосульфитъ 333.
 Гипотеза 3.
 Гипсъ 110. 401.
 Глауберова соль 333.
 Глетъ 299.
 Глина 455. 460.
 — фарфоровая 455.
 Глиноземъ 458.
 Глиняный фильтръ 25.
 Глицій 394.
 Гловерова башня 143.
 Гольдшмидта опыты 457.
 Гольмій 464.
 Гофмана приборъ 28.
 Горный хрусталь 279.
 Горькая соль 396.
 Горьлка Вунзена 276.
 Градирия 332.
 Графитовая кислота 258.
 Графитъ 257.
 Гремучій газъ 18.
 Гуттвейта реакція 233.
 Гей-Люссака башня 143.
 — законъ 47.
 Гюбнеритъ 479.

Давленіе осмотическое 63.
 Дальтона атомная теорія 31.
 Двойное разложеніе 45.

Двойные соли 459.
 Двоекись азота 193.
 — углерода 265.
 — фосфора 219.
 — хлора 94.
 Двухромовокалиевая соль 477.
 Двухромовонатріевая соль 476.
 Двухромокислыя соли 476.
 Деверейнера тріады 311.
 Декантациа 6.
 Депрессія 70.
 Дзевьеса правило фазъ 117.
 Дивариантная система 123.
 Дидимъ 466.
 Дикона способъ 39.
 Дилатометръ 116.
 Диметафосфорная соль 227.
 Диссоциациа 81.
 — электролитическая 102.
 Дитіоновая кислота 154.
 Дитіономарганцовая соль 154.
 Діализъ 284.
 Діамидофосфорная кислота 230.
 Діамидъ 185.
 Доломитъ 394.
 Домениал печь 487.
 Друммондовъ свѣтъ 17.
 Дьюара сосудъ 13.
 Дѣйствіе химическихъ массъ 84.
 Дэви лампа 277.
 Дюлонга и Пти законъ 305.
 Европій 463.
 Единство матеріи 326. 416.
 Жавелевая вода 94.
 Желтая свинцовая руда 297.
 Желтая соль 498.
 Желѣза закиси соединенія 495.
 — закись 495.
 — окиси соединенія 496.
 — окись 497.
 — пассивное состояніе 495.
 — соли 496—500.
 Желѣзистосинеродистая мѣдь 500.
 Желѣзистосинеродистоводородная кислота 499.

- Желѣзной кислоты калиевая соль 498.
 — соли 497.
 Желѣзнякъ красный 487.
 — магнитный 487.
 — хромистый 471.
 — шпатовый 487.
 Желѣзо 486.
 — гальванизованное 424. 448.
 — ковкое 489.
 Желѣзо оцинкованное 424.
 Жесткость воды 403.
 Жестъ 291.
 — бѣлая 284. 291.
 Животное масло 208.

 Закись азота 189.
 Законъ Дальтона 33.
 — кратныхъ отношеній 33.
 — октавъ 311.
 — постоянства вѣсовыхъ отношеній 32.
 — постоянства состава 32.
 Зеленъ парижская 377.
 — швейнфуртская 377.
 — Шееле 377.
 Земной коры составъ 10.
 Златосѣрнистая сурьма 248.
 Золота добыча 387.
 — закись 389.
 — окись 390.
 Золотая кислота 390.
 — монета 388.
 Золото 387.
 — йодистое 390.
 — коллоидальное 391.
 — листовое 388.
 — поддѣльное 373.
 — мусивное 296.
 — сусальное 296.
 — сѣрнистое 391.
 — теллуристое 159.
 — хлористое 390.
 — хлорное 390.
 Золотой кислоты калиевая соль 390.
 — магниевая соль 391.
 Золотохлористоводородная кислота 391.
 Золоченіе 389.
- Известни гашеніе 398.
 — обжиганіе 398.
 Известнякъ 254. 397.
 Известь 397.
 — бѣлѣльная 38. 400.
 — гашеная 398.
 — жженая 397.
 Известь жирная 399.
 — негашеная 397.
 — тощая 398.
 — хлорная 38. 400.
 Изоморфизмъ 309.
 Изотонія 68.
 Изумрудъ 393.
 Имидосульфоновая кислота 206.
 Индикаторы 368.
 Индифферентный газъ 276.
 Индій 321. 462.
 Иридій 507.
 Искусственное удобрение 145.
 Иттербій 464.
 Иттрий 464.

 Года кислородныя соединенія 99.
 Иодистая сѣра 129.
 Иодистый водородъ 79.
 Иодноватая кислота 99.
 Иодноватистая кислота 99.
 Иодноватой кислоты соли 99.
 Иодныя кислоты 99. 222.
 Иодометрія 155.
 Иодъ 76.
 Иодъ пятифтористый 92.
 — треххлористый 91.
 Ионизація 104.
 Ионовъ атомность 131.
 Ионы 104.

 Кадмій 426.
 Кадмія соединенія 427.
 Кальцитъ 340. 394.
 Кали 341.
 Калий 340.
 Калий-амидъ 185.
 — гидросѣрнистый 347.
 — углекислый 346.
 — цианистый 273.

Калий циановокислый 273.
 Калия окислы 341.
 — окись 341.
 — соли 342.
 — сернистыми соединения 346.
 Каломель 430.
 Кальций 397.
 — фосфористый 216.
 Кальция гидратъ окиси 398.
 — манганитъ 483.
 — окись 397.
 — соли 399.
 Каменная соль 327.
 Камень рвотный 247.
 Камерная кислота 145.
 Камерные кристаллы 204.
 Камерный процессъ 142.
 Каолинъ 455. 460.
 Канелированіе 379.
 Каратъ 388.
 Карбидъ алюминія 261.
 — желѣза 261.
 — кальція 261.
 — урана 261. 480.
 Карбиды 261.
 Карбонадо 255.
 Карбониль желѣза 500.
 — калия 341.
 — никкеля 503.
 Карбурирование 265.
 Карборундъ 261.
 Карналлитъ 340. 394.
 Касситеритъ 289.
 Кассевъ пурпуръ 391.
 Катализаторъ 17.
 Катализъ 17. 39.
 Каталитическое дѣйствіе 17.
 Катіоны 104.
 Катодъ 104.
 Квадрантная окись серебра 381.
 Кварцъ 279. 283.
 — дымчатый 283.
 Квасцовый камень 460.
 Квасцы 460.
 Кельвь 76.
 Кизеритъ 394.
 Кинетическая теорія газовъ 52.

Киповаръ 427.
 — сурьмяная 248.
 Кишка приборъ 123.
 Кислорода добываніе 300.
 Кислородъ 11.
 Кислота 44. 107.
 — Каро 153.
 Кислотные ангидриды 92.
 Клевенъ 179.
 Кобальта соединенія закиси 501.
 — соединенія окиси 502.
 Кобальтоаммиачныя соединенія 512.
 514.
 Кобальтовый блескъ 231.
 Кобальтъ 500.
 — азотнокислый 501.
 — хлористый 501.
 — шпейсовый 500.
 Коксъ 259.
 Коллоиды 285.
 Колчеданъ 111.
 — мышьяковій 231.
 — мѣдный 372.
 Колькотаръ 497.
 Компоненты 118.
 Конверторъ 493.
 Контравалентность 517.
 Константа 83.
 Контактное дѣйствіе 17.
 Контактный способъ 146.
 Контактъ 17.
 Корундъ 455.
 Кости 208.
 Костяная мука 402.
 Костяной уголь 208.
 Красная соль 500.
 Крахмалъ іодистый 79.
 Кремневый ангидридъ 279. 283.
 Кремневая кислота 284.
 Кремнеземъ 279. 283.
 Кремнефтористоводородная кислота 281.
 Кремнехлороформъ 281.
 Кремнистый магній 280.
 Кремнистыя соединенія 279.
 Кремній 279.
 — азотистый 287.

Кремній водородистый 280.
 — сѣрнистый 287.
 — фтористый 281.
 Кремній галогидный соединения 281.
 Кригтонъ 179.
 Кристаллизация 6.
 Кристаллоиды 284.
 Критическая температура 12.
 Криогидратная точка 357.
 Криолитъ 328. 455.
 Кровь желтый 477.
 Кресокобальтовая соль 514.
 Ксантокобальтовая соль 514.
 Ксенонъ 179.
 Купоросное масло 146. 150.
 Купоросъ свинцовый 302.
 Купоросы см. сѣрной кислоты соли.
 Кунферниксель 502.
 Кунферштейнъ 372.
 Кухонная посуда 460.

Лазуревый камень 461.
 Лазурь 372.
 — мѣдная 372.
 Лакмусъ 43. 370.
 Лампы предохранительныя 277.
 Лаптанъ 464.
 Lapis infernalis 387.
 Латунь 373.
 Левлана способъ 335.
 Ледяной камень 328. 455.
 Ленидолитъ 326.
 Ле-Шателье правило 167.
 Лидійскій камень 389.
 Линде машина 176.
 Литиевая слюда 326.
 Литій 328-327.
 Литія соли 327.
 Лужение 291.
 Лутеокобальтовая соль 511.
 Липпсъ-лазурь 461.
 Magisterium bismuthi 251.
 Магналий 457.
 Магнезитъ 394.
 Магнезіальная смѣсь 239.
 Магнезія 395.
 — бѣлая 396.

Магнезія жженая 395.
 Магній 394.
 — азотистый 171. 182.
 — кремнистый 280.
 — сѣрнистый 396. 448.
 Магнія гидратъ окиси 395.
 — окись 395.
 Магнія соли 396.
 Магнуса зеленая соль 512.
 Майолика 460.
 Малахитъ 372.
 Манипуляцій химическія 5.
 Марганецъ 482.
 Марганца закиси соли 482.
 — окиси соли 483.
 Марганцовая кислота 484.
 Марганцовистая кислота 484.
 Марганцовистокалиевая соль 484.
 Марганцовокалиевая соль 484.
 Мартенитъ 489.
 Мариа приборъ 234.
 Масло купоросное 150.
 — оловянное 294.
 Массикоть 300.
 Матеріи единство 326. 416.
 Матерія 4.
 Мейера графическое изображение 325.
 Медлитовая кислота 260.
 Мергель 397.
 Мергельная смѣсь 399.
 Метаборная кислота 454.
 Металламмиачныя соединенія 511. 517.
 Металлоу земли 172.
 Металлоиды 10.
 Металлургія желѣза 487.
 Металлы 9.
 Металлы азотистые 171.
 — благородные 380.
 Метамшипяковая кислота 239.
 Метамшипяковой кислоты соли 238.
 Метанъ 51. 262.
 Метаоловянная кислота 295.
 Метасурьмяная кислота 248.
 Метасурьмянистая кислота 247.
 Метастойчивая система 365.
 Метафосфористая кислота 228.
 Метафосфорная кислота 226.

- Метеориты 486.
 Метилоранжъ 370.
 Методъ аналитическій 15.
 — синтетическій 15.
 Микрокосмическая соль 352.
 Миллиграммъ-молекула 37.
 Миллимоль 37.
 Минеральный хамелеонъ 484.
 Митчерлиха законъ 308.
 — способъ 212.
 Многофринистия соединенія 128.
 Моаре 289.
 Молекула 32.
 Молекулярный вѣсъ 52.
 Молибдена окислы 478.
 — хлористая соединенія 479.
 Молибденовая кислота 479.
 Молибденовый ангидридъ 478.
 Молибдентъ 478.
 Моментъ выдѣленія 41.
 Монацитовый песокъ 464.
 Морская пѣнка 394,
 Моль 37.
 Мраморъ 397.
 Мумія 497.
 Мускусъ 33.
 Мышьяка открытіе 234.
 Мышьяковая кислота 239.
 Мышьяковистаго ангидрида видоизмѣ-
 ненія 236.
 Мышьяковистаго серебра двойная соль
 233.
 Мышьяковистая кислота 238.
 Мышьяковистые металлы 233.
 Мышьяковистый ангидридъ 236.
 — водородъ 232.
 Мышьяковоаммоніевомагніевоая соль
 239.
 Мышьяковосеребряная соль 239.
 Мышьяковый ангидридъ 237.
 Мышьякъ 231.
 — бѣлый 231.
 — двусѣрнистый 241.
 — желтый 231.
 — пятисѣрнистый 242.
 — самородный 231.
 — трехсѣрнистый 242.
 Мышьякъ треххлористый 235.
 Мыди гидратъ окиси 376.
 — закиси соли 373.
 — закись 373.
 — и ртути двойная іодная соль 431.
 — окислы 373.
 — соединеніе съ амміакомъ 377.
 Мыди соли 376. 377.
 — хлористой амміачный растворъ
 267.
 Мыдная руда красная 372.
 Мыдъ 372.
 — водородистая 229.
 — іодистая 375.
 — полуіодистая 375.
 — подухлористая 374.
 — сѣрнистая 377.
 — фосфористая 210.
 — хлористая 374.
 — ціанистая 375.
 — цѣстая 372.
 Мыль 397.
 Надеѣрная кислота 153.
 Надеѣрной кислоты калиевоая соль 153.
 Надеѣрный ангидридъ 137.
 Надхромовая кислота 478.
 Надуглекалиевоая соль 271.
 Надугольной кислоты калиевоая соль
 271.
 Натрій 327.
 — азидъ 186.
 — амидъ 185.
 — кремнефтористый 279.
 Натрія водная окись 330.
 — гидратъ окиси 330.
 — окислы 330.
 — соли 331. 340.
 Нашатырь 351.
 Негативъ 384.
 Недокись серебра 381.
 Нейзильберъ 373.
 Нѣймана законъ 307.
 Неметаллы 10.
 Неодимъ 464. 466.
 Неонъ 179.
 Несслера реактивъ 431.

- Никкель 502.
 Никкеля окислы 503.
 — соли 503.
 Нитрамидъ 206.
 Нитрилеульфоновой кислоты калиева
 соль 206.
 Нитрогидроксиламинная кислота 195.
 196.
 Нитроза 204.
 Нитрозилсѣрная кислота 142. 204.
 Нитрозиль 204.
 — хлористый 205.
 Нитропруссидный натрій 500.
 Нюбій 470.
 Номенклатура 100.
 — латинская 100.
 Норденшильда опыты 172.
 Ньюландса законъ-октавъ 311.
 Ньютона металлъ 250.
 Обжиганіе 132.
 — известняковъ 397.
 Обманка цинковая 422.
 Обманки 111.
 Обмѣнное разложеніе 45.
 Объемный анализъ 151.
 Объемныя отношенія 46.
 Озонъ 54.
 Окисленіе 15.
 Окислы амфотерныя 293.
 — промежуточные 293.
 Окись углерода 265.
 Оксигемоглобинъ 267.
 Оленьяго рога соль 352.
 Олова закисныя соединенія 292.
 — закись 294.
 — окисныя соединенія 294.
 — окись 295.
 — соединенія 291.
 — сплавы 291.
 — трескъ 289.
 — хлористато основная соль 292.
 Олово 288.
 — двуокисное 296.
 — метахлорное 296.
 — окисное 294.
 — окисное 289.
 — фосфористое 297.
 Олово хлористое 292.
 — хлорное 294.
 — четыреххлористое 294.
 Оловянная кислота 295.
 — фольга 289.
 Оловянонатріевая соль 296.
 Оловянофтористоводородная кислота
 295.
 Оловянный ангидридъ 291.
 — камень 289.
 Опиксъ 283.
 Опаль 283.
 Ортитъ 464.
 Ортомышьяковая кислота 239.
 Ортосурьмяной кислоты соль калия
 248.
 Ортофосфорная кислота 222.
 Освѣщеніе магніемъ 394.
 Осмистокалиевая соль 507.
 Осмистый придиій 503.
 Осмевый ангидридъ 507.
 Осмевыя соединенія 506. 507.
 Осмій 506.
 — металлическій 507.
 Осмотическое давленіе 64.
 Основанія 44. 107.
 Отпусканіе стали 479.
 Охра висмутовая 249.
 Палладій 508.
 Палладія соединенія 509.
 Пастера-Шамверляна фильтръ 25.
 Паттисона способъ 379.
 Penicillium brevicaulis 234.
 Пентагеновая кислота 154.
 Перегонка 7.
 — дробная 7.
 — фракціонированная 7.
 Перевѣсъ водорода 58.
 — кальція 399.
 — марганца 482. 483.
 — свинца 300.
 — серебра 381.
 Переохлажденія явленіе 122.
 Перепонки полупроницаемыя 63.
 Периодическая система элементовъ
 310. 316.

- Перлитъ 490.
 Песокъ 279.
 — монацитовый 464.
 Песчаникъ 283.
 Печень сѣрая 347.
 Печь для извести 398.
 Пинкзальтъ 295.
 Пипетка 156.
 Пиритъ 111. 487.
 Пиросульфитъ 482.
 Пиросульфатная кислота 289.
 Пиросульфатная кислота 151.
 Пиротитъ 297.
 Пиротитовая кислота 225.
 Пиритовая руда 159.
 Плавиковая кислота 90.
 Пламени свѣченіе 278.
 Пламя 274.
 — обратное 274
 Платина 509.
 — губчатая 509.
 Платиндихлоридъ хлористый 512.
 Платиновая кислота 510.
 — черная 509.
 Платиновоаммиачныя соединенія 512.
 Платиновые металлы 504.
 Платинохлоридоводородная кислота 510.
 Платины гидратъ окиси 510.
 — очищеніе 506.
 — соединенія 509. 510.
 Платодихлоридъ хлористый 512.
 Плотность пара 50.
 Плюнкера трубка 412.
 Поваренная соль 327. 331.
 Повышеніе температуры кипѣнія 66.
 — приборъ 71.
 Поглощительная способность почвы 287.
 Покровная способность 303.
 Поликремневая кислота 286.
 Полиметафосфорнокислыя соли 227.
 Полимолибденовыя кислоты 479.
 Полимеры 186.
 Полисиликаты 286.
 Полисульфиды 154.
 Поллусъ 347.
 Полоній 422.
 Полупроницаемыя перегородки 63.
 Пониженіе температуры замерзанія 66.
 Пониженіе точки замерзанія молекулярное 70.
 Порохъ дымный 345.
 — черный 345.
 Постоянная скорости реакцій 85.
 Постоянство явленій въ природѣ 3.
 Поташъ 346.
 Правило фазъ Давидова 117.
 Празеодимъ 463.
 Празеосоли 513.
 Предѣлъ взрыва 269.
 Принципъ подвижнаго равновѣсія 168.
 Принципъ противодѣйствія системы дѣйствию факторовъ 167.
 Припой 291.
 Приставка опыты 172.
 Проба золота 389.
 Пробирная игла 389.
 Пробирный камень 389.
 Промываніе 6.
 Простое разложеніе 45.
 Проявленіе 386.
 Пурпуресоли 513.
 Пѣвффера опыты 64.
 Равновѣсіе гомогенное 117.
 — метастойчивое 290.
 — неоднородное 117.
 — однородное 117.
 — подвижное 168.
 — химическое 82.
 Радій 419—422.
 Радиоактивность 418.
 — индуцированная 420.
 Радія разложеніе 421.
 Раздѣленіе металловъ электролитическое 449.
 Разсолы 331.
 Расплавленіе 334.
 Раствореніе 5.
 Растворимости кривыя 354. 355.
 — произведеніе 127.
 Растворимость 353.

Растворъ коллоидальный 285.
 — нормальный 156. 369.
 — пересыщенный 364.
 — твердый 406.
 Растворы 6. 353.
 Реакція бимолекулярная 85.
 — обратимая 82.
 — окисленія 60.
 — полимолекулярная 208. 264.
 — постоянная 85.
 — скорость 83.
 — уномолекулярная 85.
 — экзотермическая 163.
 Реальгаръ 231.
 Ржавчина 495.
 Роговая обманка 394.
 Родій 504. 507.
 Розевоома изслѣдованія 489.
 Розеокобальтовая соль 511.
 Розе славъ 250.
 Ртуть окись 431.
 — соединенія 429. 433.
 — — закиси 429.
 — — окиси 431.
 Ртуть 427.
 — хлорная 431.
 Рубидій 347.
 — хлорнокислый 98.
 Рубидія соли 348.
 Рубинъ 455.
 — искусственный 458.
 Рутенистокалиевая соль 506.
 Рутеній 504.
 Рутенія соединенія 504.
 Рутеновая кислота 506.
 Рутеновокалиевая соль 506.
 Рутиль 467.
 Рѣдкія земли 463.
 Сажа 259.
 Самарій 464.
 Сапфиръ 455. 458.
 Сатурново дерево 298.
 Свинецъ 297.
 — хлорный 302.
 — хромовокислый 477.
 Свинца гидратъ окиси 300.

Свинца окислы 299.
 — соли 301. 302. 303.
 Свинцовая руда бѣлая 297.
 — красная 297. 471.
 Свинцовое дерево 298.
 Свинцовокальциевая соль 301.
 Свѣтлѣнаго газа очистка 499.
 Свѣтлѣный газъ 263.
 Свѣтъ Друммондовъ 17.
 Свѣченіе фосфора 211.
 Селена соединенія 158. 159.
 Селенъ 157.
 Селитра 327. 344.
 — калиевая 344.
 — кальциевая 402.
 — натріевая 334.
 — чилійская 327. 334.
 Сенармонтитъ 246.
 Серебра гидратъ окиси 381.
 — окись 381.
 — проба 389.
 — разбрызгиваніе 13.
 — соединенія 381. 386—387.
 — цѣнность 380.
 Серебрение 381.
 Серебро 377.
 — бликовое 379.
 — роговое 378.
 — фосфористокислое 228. 229.
 Серебряная руда красная 378.
 Серпентинъ 394.
 Силикатъ сплавленный 372.
 Силіцій 279.
 Силъвинъ 342.
 Синеродъ 272.
 Синильная кислота 273.
 — соль желтая 499.
 — соль красная 500.
 Система безвариантная 122.
 — дивариантная 123.
 — моновариантная 123.
 Скандій 464.
 Скрубберы 499.
 Слюда 455.
 Смѣси 29.
 Смѣсь охлаждающая 399.
 Смѣшанные кристаллы, 310.

- Собачья пещера 267. 268.
 Сода 335.
 Содовые остатки 337.
 Содовый плавь 336.
 Соединения металлов см. соотв. металл.
 — ионогенныя 519.
 — химическія 29.
 Солеварни 331.
 Солей растворимость 353.
 — растворы 353.
 Соли 44. 108.
 — двойныя 460.
 — комплексныя 460.
 Соляная кислота 42.
 Сопротивленіе пассивное 169.
 Состояніе метастабильное 117.
 — метастойчивое 116.
 — неустойчивое 116.
 — устойчивое 116.
 Soffioni 453.
 Сохраненія вещества законъ 19.
 Спаиваніе 455.
 Спектральный анализъ 409.
 Спектральныя линіи 410.
 Спектръ 409.
 — индукціонный 410.
 — линейный 409.
 — поглощенія 411.
 — полосатый 409.
 — прерывистый 409.
 — солнца 414.
 — фосфоресценціи 464.
 Spiritus fumans Libavii 294.
 Спички 212.
 — безопасныя 212.
 — шведскія 212.
 Силы легкоплавкіе 250.
 Средство химическое 40.
 Сталь 489.
 — вольфрамовая 479.
 — закаленная 489.
 Стапюль 289.
 Стаспано брикеты 488.
 Стасфуртскія соли 72. 340.
 Status nascens 41.
 Стекло 404.
 — калиевое растворимое 346.
 Стекло мышьяковое 236.
 Степень свободы 119. 120. 123.
 Стереоизомеры 516.
 Стерженекъ Ньерста 55. 59. 192.
 Стехіометрія 35.
 Стронціанитъ 407.
 Стронцій 407.
 Стронція соединенія 407.
 Структурная формула 152.
 Сулема 431.
 Сулемовыя лепешки 433.
 Сульфамидъ 206.
 Сульфоангидридъ 243.
 Сульфогруппа 139.
 Сульфооловианнонатріевая соль 297.
 Сульфосоли мышьяка 242.
 Сульфофосфорной кислоты соль 230.
 Сульфуриль 152.
 — хлористый 152.
 Суперфосфатъ 145.
 Сурикъ 300.
 Сурьма 243.
 — взрывчатая 244.
 — желтая 244.
 — златосѣристая 248.
 — литисѣристая 248.
 — пятихлористая 246.
 — трехсѣристая 248.
 — треххлористая 245.
 Сурьмы двуокись 246.
 — окись 246.
 — хлоровая 246.
 — четырехокись 246.
 Сурьмяная кислота 247.
 — руда красная 248.
 Сурьмянистая кислота 247.
 Сурьмянистый водородъ 245.
 Сурьмяное масло 246.
 Сурьмяный ангидридъ 247.
 Сѣра 110.
 — двухлористая 129.
 — нерастворимая 113.
 — пластичная 113.
 — хлористая 129.
 — четыреххлористая 129.
 — шестифтористая 129.
 Сѣрная кислота 141.

- Сѣрная кислота англійская 146.
 — кислота дымящая 136.
 — кислота сырая продажная 146.
 — печень 347.
 Сѣрнистая кислота 140.
 Сѣрнистой кислоты двойное соединеніе
 съ окисью азота 186.
 Сѣрнистой кислоты кислыя соли 140.
 Сѣрнистые металлы см. соотв. металлы.
 Сѣрнистый ангидридъ 132.
 — газъ 132.
 Сѣрноватистая кислота 138.
 Сѣрноватистонатріевая соль 138. 333.
 Сѣрпой кислоты гидраты 141.
 — соли см. соотв. сѣрнокислый ме-
 таллъ.
 — хлорангидриды 151.
 Сѣрный ангидридъ 135.
 Сѣрный колчеданъ 111.
 Сѣроангидридъ 243.
 Сѣродородъ 123.
 — въ анализѣ 125.
 Сѣроокись углерода 267.
 Сѣроуглеродъ 271.
 Сѣры окисъ 131.
 Табака зола 326.
 Таллій 321. 461—462.
 Талькъ 394.
 Танталъ 470.
 Теллура соединенія 160.
 Теллуръ 159.
 Температура пламени 277.
 Тенарова синь 501.
 Теорія 3.
 Тепловой эффектъ 164.
 Теплоемкость молекулярная 181.
 Теплота горѣнія 163.
 — нейтрализованія 163.
 — образованія 162.
 — разбавленія 163.
 — растворенія 163. 354.
 Тербій 463.
 Термохимія 161.
 Тетраборная кислота 454.
 Тетраметилдипарадигидодифенилме-
 тантъ 56.
 Тетраметиловая бумажка 56.
 Тетраминокобальтовая соль 514.
 Тетраціоновая кислота 154.
 Тинкаль 454.
 Типографскій металлъ 244.
 Титанъ 467.
 Титрованіе 156.
 Титръ 155.
 Тіосѣрная кислота 139.
 Томаса способъ 493.
 Тоназь дымчатый 283.
 Топливо 259.
 Торитъ 468.
 Торій 467.
 Торфъ 259.
 Точка перехода 114.
 — тройная 122.
 Трейбгердъ 379.
 Трейбованіе 379.
 Тридимитъ 283.
 Триметафосфорнокалиевая соль 227.
 Тритіоновая кислота 154.
 Тритіоновой кислоты натріевая соль 154.
 Трифиллинъ 326.
 Триады Деверейнера 311.
 Трубка Девиля 135.
 Тулій 463.
 Турмалинъ 394.
 Углекислота 267.
 Углерода атомный вѣсъ 261.
 — молекула 260.
 — сѣроокисъ 267.
 Углеродъ 254.
 — четырехфтористый 261.
 — четыреххлористый 264.
 Уголь аморфный 258.
 — бурый 259.
 — древесный 259.
 — каменный 259.
 — костяной 259.
 Угольной кислоты соли 268.
 Угольный ангидридъ 267.
 Ультрамарины 461.
 Упругости разложенія таблица 450.
 Упругость разложенія 449.

- Упругость растворения электролитическая 298. 435.
- Урана соединения 480.
- Урановая смоляная руда 480.
- Уранъ 480.
- азотистый 480.
- Фарфоръ 461.
- Фаянсъ 460.
- Фенолфталинъ 370.
- Ферритъ 489.
- Фиксированіе 384.
- Фильтрованіе 6.
- Фильтръ Пастера-Шамберлена 25.
- Флавокобальтъ хлористый 512.
- Флогистонъ 172.
- Флуоресценція 34.
- Фольга оловянная 289.
- Формула конституціонная 152.
- химическая 34.
- Фосгенъ 267.
- Фосфамъ 231.
- Фосфаты см. соли фосфорной кислоты.
- Фосфинъ 212.
- Фосфоній 215.
- бромистый 215.
- іодистый 215.
- хлористый 215.
- Фосфорамидъ 230.
- Фосфора соединеніе съ сѣрой 230.
- четырехокись 219.
- Фосфоресценція 464.
- Фосфористая кислота 228.
- Фосфористые металлы 210.
- Фосфористый ангидридъ 219.
- водородъ газообразный 212.
- водородъ жидкій 216.
- водородъ твердый 216.
- Фосфоритъ 207.
- Фосфорная кислота 221.
- кислота стельовидная 226—227.
- соль 352.
- Фосфорноаммонійномагніевая соль 225.
- Фосфорноаммонійнонатріевая соль 352.
- Фосфорноватая кислота 227.
- окись 220.
- Фосфорноватистая кислота 229.
- Фосфорной кислоты соли см. соотв. металлъ.
- Фосфорномолибденовоаммоніевая соль 225.
- Фосфорносеребряная соль 223. 239.
- Фосфорный ангидридъ 220.
- Фосфоръ 207.
- пятиѣристый 230.
- пятихлористый 218.
- трихлористый 230.
- треххлористый 217.
- фтористый 219.
- яркочерный 210.
- Фотографическая пластинка 383.
- Фотографія 383.
- Фраунгоферовы линіи 414.
- Фтористые металлы 87.
- Фтористый водородъ 90.
- умеродъ 261.
- Фторъ 87.
- Фукусія 33.
- Gumacoli 453.
- Химическое сродство 40.
- Хлорангидридъ хромовой кислоты 477.
- Хлора окись 92.
- Хлоринанція 388.
- Хлористая кислота 96.
- сѣра 129.
- Хлористой кислоты соли 96.
- платины дв. соед. съ окисью углерода 317.
- Хлористые металлы 38.
- Хлористый азотъ 187.
- водородъ 41.
- іодъ 91.
- кремній 281.
- хромплъ 477.
- Хлорная вода 40.
- кислота 97.
- Хлорноватая кислота 96.
- Хлорноватистая кислота 93.
- Хлорноватой кислоты соли 96.
- Хлорной кислоты соли 98.
- Хлорный ангидридъ 98.
- Хлорокись углерода 267.
- фосфора 219.

- Хлорсульфоновая кислота 151—152.
 Хлоръ 38.
 Хризобериллъ 393.
 Хрома, закиси соединенія 472.
 — окиси соединенія 472.
 Хромилъ хлористый 477.
 Хромовая кислота 474.
 Хромовый ангидридъ 474.
 Хромъ 471.
 — дихлоротетрагнхлорный 516.
 Царская водка 205.
 Цезій 347.
 Целестинъ 407.
 Цементитъ 490.
 Цементъ 464.
 Церитъ 399.
 Церій 464.
 Церія соединенія 466.
 Цинка гидратъ окиси 424.
 — окись 424.
 Цинка соли 425.
 Цинковая обманка 422.
 — пыль 423.
 Цинкъ 422.
 Цирконій 467.
 Цирконія окись 468
 — соединенія 467.
 Цирконъ 467.
 Цианистаго золота и цианистаго калия
 двойная соль 390.
 Цианистоводородная кислота 273.
 Цианистые металлы см. соотв. металлъ.
 Цианистый способъ Макъ Артура 388.
 Цианъ 272.
 Цинкъ гальваническая 437.
 Частица 32.
 Число координаціонное 519.
 Чугунъ 489.
 — зеркальный 489.
 Швейнфуртская зелень 377.
 Шееле зелень 377.
 Шелкъ 479.
 Шлакъ 372.
 — томасовскій 493.
 Шламъ 387.
 Шлиппе соль 249.
 Шмальта 501.
 Шпатель известковый 397.
 — марганцовый 482.
 — плавиковый 400.
 — полевой 455.
 — тяжелый 407.
 Щавелевожелѣзистая соль 384.
 Ёдкій натръ 330.
 Эвдиометрической анализъ воздуха 174.
 Эвдиометрія 174.
 Эвксенитъ 464.
 Эвтектическая точка 357.
 Экаалюминій 461.
 Экаборъ 466.
 Экасилицій 323.
 Эквивалентность 129.
 Эксиляторъ 151.
 Электрическая искра 135.
 — калильная лампа 469.
 — печь 257.
 Электровозбудительная сила 437.
 Электролизъ 449.
 Электролитическая диссоціация 102.
 — упругость растворенія 298.
 Электролитическое раздѣленіе метал-
 ловъ 449.
 Электрохимія 434.
 Элементовъ классификація 319
 Элементъ Вунзена 440.
 — вторичный 439.
 — Данцеля 437.
 — Декланше 440.
 — первичный 439.
 — переходный 445.
 Элементы 8.
 — гальваническіе 438.
 — необратимые 438.
 — обратимые 438.
 Эманация 420.
 — торія 422.
 Эрбиевая земля 466.
 Эрбій 464.
 Этиленъ 263.
 Эффектъ тепловой 161.
 Ялма 283.

