

ЛЕТУЧАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ.

С ъ р а (S—32).

В. А. Готвальта.



Изд. I. А. Маевского
Москва, 1914 г.

МОСКВА — 1914

ТОВАРИЩЕСТВО ТИПОГРАФИИ А. И. МАМОНТОВА

Леонтьевский пер., д. № 5.



I. Свойства и добываніе сѣры.

1. Свойства сѣры.

Давно, вѣроятно еще въ доисторическія времена, люди знали это странное вещество, стоящее совершенно особнякомъ отъ всѣхъ другихъ химическихъ элементовъ, извѣстныхъ человѣку. По крайней мѣрѣ, еще за 3000 лѣтъ до Рождества Христова китайцы знали „желтую землю, которая, въ смѣси съ углемъ, легко загорается“, а за 720 лѣтъ до Р. Х. въ китайскихъ лѣтописяхъ уже упоминается о фейерверкѣ, который, конечно, изготовлялся съ сѣрой.

Въ Россіи химики до половины прошлаго столѣтія называли сѣру „огнеродомъ“, имѣя въ виду ея горючесть.

Сѣра—единственный химическій элементъ, способный при обыкновенной температурѣ

существовать въ различныхъ формахъ: въ видѣ кристалловъ (октаэдрическихъ и призматическихъ), плотной „пластической“ массы, и мелко раздробленнаго порошка, въ которомъ отдѣльныя частицы имѣютъ форму не кристалликовъ, какъ у другихъ тѣлъ, а шариковъ совершенно правильнаго строепія. Во всѣхъ этихъ видахъ сѣра сохраняетъ свои химическія свойства и свою характерную желтую окраску.

Кристаллы сѣры можно получить изъ расплавленной сѣры, для чего ее расплавляютъ въ тиглѣ, затѣмъ даютъ охладиться настолько, чтобы сверху образовалась тонкая твердая корочка, пробиваютъ послѣднюю и черезъ полученное отверстіе сливаютъ не успѣвшую застыть сѣру. Тогда на стѣнкахъ и на днѣ тигля осаждаются длинныя, прозрачныя призмы желто-бураго цвѣта. Однако, черезъ нѣсколько дней эти красивыя призмы мутнѣютъ и желтѣютъ: не утрачивая призматической формы снаружи, онѣ внутри распадаются на мелкіе октаэдрическіе (восьмигранные) кристаллики, несравненно болѣе устойчивые. На *рис. 1* изображены обѣ формы этихъ кристалловъ.

Пластическая форма получается при вливаніи расплавленной сѣры въ холодную воду.

Съ ней можно произвести простой, интересный опыт. Въ пробирку (или въ небольшую колбочку) насыпаютъ немного сѣрнаго цвѣта и осторожно нагрѣваютъ на спиртовой (или газовой) лампочкѣ. Черезъ нѣкоторое время порошокъ расплывется въ очень подвижную жидкость. При дальнѣйшемъ нагрѣваніи, при

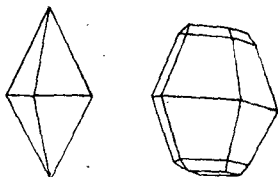


Рис. 1.

температурѣ въ 160° , сѣра густѣетъ до такой степени, что ее нельзя вылить изъ сосуда. При этомъ она бурѣетъ. Но послѣ нагрѣванія до 400° она снова дѣлается жидкой, и тогда ее выливаютъ въ чашку съ холодной водой.

Пластическая сѣра, янтарно-желтаго цвѣта, мягка и тягуча, какъ резина, и, если промыть ее сѣроуглеродомъ (чтобы удалить кристаллическую сѣру), сохраняется въ такомъ видѣ очень долго. Безъ промывашя, она постепенно снова распадается на кристаллы.

Сѣрный цвѣтъ, извѣстный всѣмъ, можно тоже получить безъ особаго труда, такъ какъ онъ образуется при охлажденіи паровъ сѣры.

Въ пробирку (рис. 2) кладутъ кусочки сѣры (или, что тоже самое, тотъ же сѣрный цвѣтъ), закрываютъ ее пробкой, въ которой укрѣплена изогнутая стеклянная трубочка.



Рис. 2.

Свободный конецъ трубочки вводятъ въ горлышко склянки, помѣщенной въ чашкѣ съ холодной водой, и приборъ готовъ. При нагрѣваніи пробирки выше $448,4^{\circ}$ Ц. сѣра кипитъ, ея пары, встрѣчая холодное стекло, конденсируются, и на стѣнкахъ склянки осаждаются мельчайшіе, видимые только черезъ микроскопъ, желтые шарики, которые въ массѣ и образуютъ сѣрный цвѣтъ.

Химическія свойства сѣры заслуживаютъ самаго серьезнаго вниманія, такъ какъ безъ основательнаго знакомства съ ними вообще немислимо изученіе химіи, какъ неорганической, такъ и органической.

Въ соединеніяхъ сѣры дву-, четырехъ- и шести-эквивалентна, т.-е. она способна соединяться съ двумя, четырьмя и шестью частицами другихъ элементовъ, хотя есть указанія на то, что въ природѣ существуютъ соединенія сѣры восьми-эквивалентныя (SX_8). Такія соединенія, въ зависимости отъ высоты эквивалента, называются тионовыми, сульфиновыми и сульфоновыми. Въ построеніи своихъ соединеній сѣра близко подходитъ къ кислороду, съ которымъ у нея, вообще, есть сходство.

Напримѣръ: съ водородомъ кислородъ (образуя воду) даетъ соединеніе H_2O , а сѣра образуетъ соединеніе H_2S (сѣроводородъ).

Перекись водорода— H_2O_2 . Двусѣрнистый водородъ— H_2S_2 .

Окись натра— Na_2O . Сѣрнистый натръ— Na_2S .

Такихъ примѣровъ можно привести множество. Но, какъ мы увидимъ дальше, въ соединеніяхъ сѣры съ кислородомъ послѣдній занимаетъ *подчиненное* положеніе, т.-в.

1 частица сѣры присоединяетъ къ себѣ нѣсколько частицъ кислорода.

а) Сѣра и металлы.

Сѣра чрезвычайно жадно соединяется съ металлами, и не существуетъ ни одного (безъ исключенія) элемента, котораго нельзя было бы получить въ сѣрнистомъ или сѣрнокисломъ соединеніи ¹⁾.

Съ нѣкоторыми металлами сѣра соединяется непосредственно, при чемъ выдѣляется значительное количество тепла.

¹ Если взять 1 вѣс. часть сѣрнаго цвѣта и $1\frac{1}{2}$ вѣс. части тонкихъ желѣзныхъ опилокъ, хорошо перемѣшать, положить въ тигель (или на кусочекъ асбеста) и подогрѣть, то смѣсь сильно раскалится, и по охлажденіи въ ней не окажется ни сѣры, ни желѣза, потому что образовалось сложное тѣло, *сѣрнистое желѣзо*, FeS.

Тѣхъ же результатовъ можно достигнуть, слегка смочивъ смѣсь водой (до полученія густого тѣста) и поставивъ тигель въ теплое

¹⁾ Въ *сѣрнистомъ* соединеніи нѣтъ кислорода, который играетъ важную роль въ соединеніи *сѣрнокисломъ*.

мѣсто. Вода „сближаетъ“ тѣла между собою, и реакція протекаетъ безъ подогрѣванія, но тоже съ выдѣленіемъ тепла.

Другой опытъ можно произвести съ мѣдью.

Нагрѣмъ въ пробиркѣ небольшое количество сѣры до кипѣнія, и въ пары опустимъ небольшой тонкій листочекъ мѣди. Металлъ сильно раскалится, потомъ сразу „погаснетъ“. Мѣдь потеряла свою гибкость, стала сѣрой и тусклой, но, въ то же время, ея вѣсъ увеличился приблизительно на $\frac{1}{4}$ прежняго. Получилась *сѣрнистая мѣдь*, CuS .

Воспользовавшись этимъ свойствомъ сѣры, можно получить извѣстную ярко-красную краску *киноварь*, представляющую собою *сѣрнистую ртуть*.

Капельку ртути помѣщаютъ на ложечкѣ, согнутой изъ полоски жести и вносятъ въ пробирку, въ которой выпаривается сѣра. Реакція совершается почти мгновенно.

Такимъ путемъ (при нагрѣваніи съ сѣрой или при обработкѣ ея парами) можно получить сѣрнистыя соединенія почти всѣхъ металловъ. О соединеніяхъ сѣрно- (и сѣрнисто-) кислыхъ см. главу „Сѣрная кислота“.

б) Сѣра и азотъ.

Въ свободномъ состоявіи чистыя соединенія сѣры съ азотомъ не получены, хотя извѣстны соединенія, отвѣчающія формуламъ N_4S_4 , N_2S_5 (кстати—здѣсь мы снова наталкиваемся на сходство сѣры съ кислородомъ, такъ какъ ангидридъ азотной кислоты, HNO_3 , имѣетъ составъ N_2O_5). Кромѣ того, извѣстны сложныя соединенія сѣры съ азотомъ и кислородомъ, напр. ангидриды сѣрно-азотистый, $NHSO_5$, —оксинитросульфоновый, NS_2O_{10} , а также соли соотвѣтствующихъ кислотъ; но для изученія свойствъ сѣры ея отношеніе къ азоту почти не имѣетъ значенія, и даже поверхностный обзоръ сѣрно-азотныхъ соединеній лишь напрасно утомилъ бы читателя.

в) Сѣра и водородъ.

Съ водородомъ сѣра образуетъ газъ сѣроводородъ (вѣрнѣе — сѣрнистый водородъ), H_2S , отлично извѣстный всѣмъ по... запаху тухлыхъ яицъ.

Сѣроводородъ имѣетъ въ области химіи большое значеніе, а потому на немъ слѣдуетъ остановиться подробнѣе.

Сѣроводородъ — безцвѣтный газъ, съ очень

непріятнымъ запахомъ (тухлыхъ яицъ). Въ водѣ онъ растворяется довольно хорошо. Одинъ объемъ воды поглощаетъ: при 0° —4,37 объема H_2S , при 15° —3,23 объема. Его водный растворъ называется *сѣрководородной водой* и примѣняется, главнымъ образомъ, для пѣлей аналитической химіи.

Подъ давленіемъ въ 17 атмосферъ H_2S сгущается въ безцвѣтную жидкость, кипящую при температурѣ въ $61,8^{\circ}$.

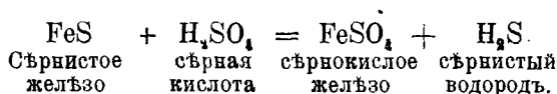
Сѣрководородъ окрашиваетъ лакмусовую бумажку въ красный цвѣтъ, что указываетъ на его кислотность, но въ видѣ солей онъ даетъ тѣ же сѣрнистые металлы, которые получаютъ при непосредственномъ соединеніи съ металлами сѣры.

H_2S очень ядовитъ. Въ воздухѣ, содержащемъ 0,1—0,3% этого газа, мелкія животныя (морскія свинки, кролики) погибаютъ въ теченіе 10—15 минутъ, а для человѣка смертельна примѣсь 0,2% сѣрководорода къ воздуху.

Отравленіе сѣрководородомъ возможно и помимо его вдыханія, путемъ пищеварительныхъ органовъ. Дѣло въ томъ, что наша пища въ болѣе или менѣе значительномъ количествѣ содержитъ бѣлковыя вещества, изъ которыхъ нѣкоторыя бактеріи, живущія въ ки-

печнищѣ, выдѣляютъ сѣроводородъ. Бываютъ случаи, когда это выдѣленіе протекаетъ такъ энергично, что получается настоящее отравленіе сѣроводородомъ, который, при дыханіи, выдѣляется даже изо рта больного. Разумѣется, здѣсь необходима немедленная и энергичная помощь врача.

Добывается сѣроводородъ обычно изъ сѣрнистаго желѣза, при содѣйствіи сѣрной кислоты, при чемъ реакція протекаетъ по уравненію:



Сѣрную кислоту необходимо при этомъ разбавлять двумя (объемными) частями воды.

Въ лабораторіяхъ, для добыванія сѣроводорода пользуются аппаратомъ Киппа (рис. 3). Этотъ аппаратъ состоитъ изъ трехъ стеклянныхъ баллоновъ, изъ которыхъ два нижнихъ сообщаются между собою черезъ узкое горлышко. Верхнее горло средняго баллона закрыто пробкой, и черезъ нее проходитъ длинный конусъ, замѣняющій верхнему баллону дно. Этотъ конусъ, переходящій въ трубку, опускается почти до дна нижняго конуса.

Въ средній конусъ насыпаютъ зернистое сѣрнистое желѣзо, затѣмъ плотно устанавливаютъ конусъ, и черезъ прямую воронку (намѣченную на рисункѣ пунктиромъ) наливаютъ разбавленную сѣрную кислоту, послѣ чего прямую воронку замѣняютъ изогнутой, съ шариками, и наливаютъ въ нее воду. Дѣлается это для того, чтобы сѣроводородъ, въ небольшомъ количествѣ просачивающійся въ верхній баллонъ, не могъ выходить наружу.

Въ среднемъ баллонѣ начинается выдѣленіе H_2S . Если кранъ, отводящій газъ, закрыть, то выдѣляющійся сѣроводородъ скоро вытѣснитъ кислоту изъ средняго баллона въ нижній, а изъ послѣдняго она по трубкѣ-конусу поднимется въ верхній, и выработка газа прекратится сама собой. Но лишь только кранъ откроется и газъ начнетъ вытекать, кислота поднимаетъ

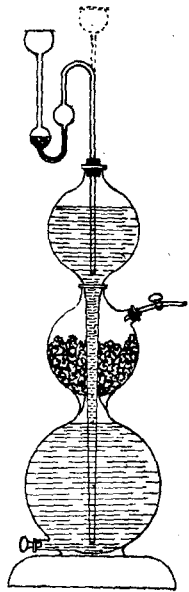


Рис. 3.

ется въ средній баллонъ и разложеніе сѣрнистаго желѣза возобновляется.

Аппаратъ Киппа очень удобенъ для добыванія всѣхъ газовъ, выдѣляющихся при дѣйствіи жидкости на твердое тѣло.

Сѣроводородъ можно добывать и въ простой двугорлой склянкѣ, т. наз. склянкѣ Вульфа (рис. 4), но при этомъ нужно класть въ нее *одну крупинку* сѣрнистаго желѣза, чтобы получить возможно меньшее количество опаснаго газа.

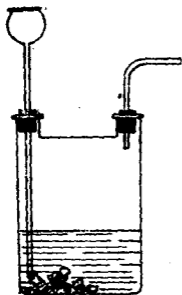
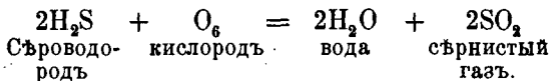


Рис. 4.

Во всякомъ случаѣ, даже работая съ аппаратомъ Киппа, необходимо соблюдать крайнюю осторожность. Лучше всего производить опыты надъ открытымъ небомъ, а въ комнатѣ, если нѣтъ вытяжнаго шкапа, помѣщаться возлѣ топящейся печи.

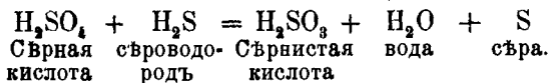
Непосредственно сѣра съ водородомъ соединяется довольно трудно. Прямой синтезъ водорода съ парами сѣры возможенъ лишь въ сложной лабораторной обстановкѣ, при поддерживаніи температуры въ 310° , такъ какъ малѣйшее повышеніе температуры вызываетъ обратное разложеше H_2S .

Сѣроводородъ на воздухѣ горитъ синеватымъ пламенемъ, разлагаясь на воду и сѣрнистый газъ (окись сѣры):

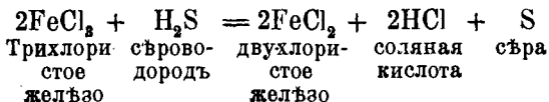


По этому же уравненію протекаетъ и окисленіе (очень медленное) сѣроводорода на воздухѣ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ сѣроводородъ способенъ играть роль возстановителя, т. е. отнимать у сложныхъ тѣлъ кислородъ и другіе радикалы. Напримѣръ, при его дѣйстви на крѣпкую сѣрную кислоту получается такая реакція:



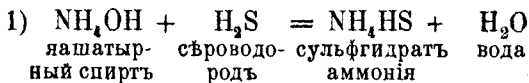
Соли окиси желѣза онъ переводитъ въ закись:



Практическое значеніе сѣроводорода состоятъ въ томъ, что безъ него немислимъ

химическій анализъ. Только при помощи сѣрводорода можно осадить изъ растворовъ цѣлый рядъ металловъ. Достаточно сказать, что безъ H_2S можно обнаружить только: калий, натрій, аммоній, барій, стронцій, кальцій и магній. Для анализа *всѣхъ остальныхъ* металловъ необходимъ сѣрводородъ.

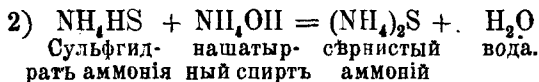
Не вдаваясь въ спеціальную область аналитической химіи *), замѣтимъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ сѣрводородъ въ чистомъ видѣ не пригоденъ для цѣлей анализа. Такъ, онъ не даетъ сѣрнистыхъ соединеній металловъ: алюминія, хрома, желѣза, цинка, марганца, кобальта, никкеля (по распредѣленію аналит. химіи — III группа мет.). Поэтому здѣсь приходится примѣнять *сѣрнистый аммоній*, $(NH_4)_2S$, который получается при пропусканіи сѣрводорода черезъ насыщенный водный растворъ амміака (налиатырнаго спирта) по уравненію:



Когда насыщеніе сѣрводородомъ закончено, къ полученному раствору прибавляютъ

*) По анал. химіи готовятся особые выпуски „Лет. Энци.“.

такой же объемъ крѣпкаго нашатырнаго спирта, и тогда получается:



Однако, и въ сѣрнистомъ аммоніи главнымъ дѣйствующимъ факторомъ остается сѣрководородъ.

Извѣстны еще соединенія сѣры съ водородомъ H_2S_2 (двусѣрнистый водородъ), H_2S_5 (пятисѣрнистый водородъ), но они очень непостоянны и имѣютъ чисто научный, отвлеченный интересъ. Возможно, что въ природѣ существуютъ также H_2S_3 и H_2S_4 .

г) Сѣра и углеродъ.

Съ углеродомъ сѣра вступаетъ въ соединеніе непосредственно, образуя сѣрнистый углеродъ, CS_2 , или, какъ его принято называть, сѣроуглеродъ.

Сѣроуглеродъ представляетъ собою безцвѣтную жидкость, съ удѣльнымъ вѣсомъ (при 15°) въ 1,2708, точкой кипѣнія $+46,6^\circ$ и точкой отвердѣванія -116° . Когда онъ чистъ, онъ имѣетъ ирїятный эфирный запахъ; но для техническихъ цѣлей его продаютъ сильно

загрязненнымъ, а потому сѣроуглеродъ обычно (и очень несправедливо) представляютъ себѣ, какъ мутную, зловонную жидкость

Въ водѣ сѣроуглеродъ растворяется мало, приче́мъ его растворимость обратно пропорціональна температурѣ. Такъ, 1 литръ воды растворяетъ: при 0° —2,04 грамма, при 20° —1,79 гр., а при 50° —всего 0,14 гр. сѣроуглерода. Его водный растворъ отличается значительными антисептическими свойствами и находитъ примѣненіе въ медицинѣ.

Сѣроуглеродъ очень горючъ, воспламеняется много легче эфира, а потому при освѣщеніи (кроме, конечно, электрическаго) съ нимъ работать нельзя.

Добывается сѣроуглеродъ простымъ дѣйствіемъ паровъ сѣры на уголь, нагрѣтый до опредѣленной температуры; но получить его лабораторнымъ путемъ очень трудно, именно вслѣдствіе его воспламеняемости и летучести.

На рис. 5 дана схема наиболѣе простой установки для заводскаго добыванія сѣроуглерода.

Въ высокой, круглой кирпичной печи *a* на чугунной тумбѣ установленъ чугунный цилиндръ *b*, высотой около 3-хъ аршинъ, съ діаметромъ въ 10—12 вершковъ, и стѣнками, толщиной въ $1\frac{1}{2}$ вершка. Въ крышкѣ ци-

цилиндра имѣются два отверстія, σ и σ^1 . Въ отверстіи σ укрѣплена длинная фарфоровая труба, черезъ которую въ цилиндръ бросаютъ сѣру, а черезъ отверстіе σ^1 нагружаютъ

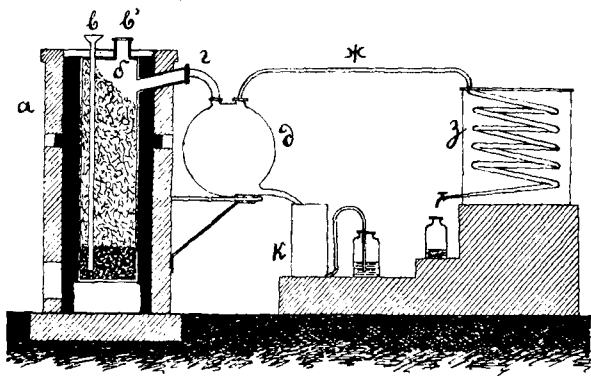


Рис. 5.

уголь. Посредствомъ отводной трубы $г$ цилиндръ сообщается съ двугорлымъ баллономъ $д$, отъ котораго гончарная труба $ж$ ведетъ къ холодильному змѣевиву $з$.

Чтобы съ древеснымъ углемъ соприкасались только пары сѣры, на дно чугуннаго цилиндра насыпаютъ слой кокса, въ иѣ-

сколько вершковъ толщиною, и въ этотъ слой погружаютъ нижній конецъ фарфоровой трубы. Затѣмъ весь цилиндръ наполняютъ чистымъ, сухимъ древеснымъ углемъ, и начинаютъ топить печь, наблюдая за состояніемъ реторты черезъ закрытыя слюдой оконца. Когда температура дойдетъ до вишневокраснаго каленія, въ фарфоровую трубку начинаютъ бросать сѣру, при чемъ бросаютъ ее небольшими порціями (иногда — неполными горстями), но за то черезъ каждыя 5—10 минутъ. Этимъ достигается полное использованіе сѣры и избѣгается засариваніе трубы.

Падающая на раскаленный коксъ сѣра быстро испаряется, ея пары соприкасаются съ раскаленнымъ древеснымъ углемъ и совершается простѣйшая реакція: сѣра + углеродъ = сѣроуглеродъ ($2S + C = CS_2$).

Такъ-какъ убывающій древесный уголь можно пополнять, не прекращая топки печи (уголь засыпаютъ, обыкновенно, одинъ разъ въ 12 часовъ), то производство идетъ безпрерывно, и останавливается только для чистки чугунаго цилиндра.

Образующіеся въ цилиндрѣ *b* пары сѣроуглерода черезъ трубу *z* поступаютъ въ баллонъ *d*, гдѣ они отчасти сгущаются, но

большая ихъ часть по трубѣ *ж* направляется въ змѣвикъ *з*, и уже оттуда въ приѣмную склянку стекаетъ жидкій сѣроуглеродъ.

Такъ-какъ въ баллонѣ *д* сѣроуглеродъ, хотя и превращенный въ жидкость, не можетъ охладиться, то его, отъ времени до времени, спускаютъ въ цилиндръ *к*, гдѣ онъ охлаждается подъ водой и откуда онъ, по мѣрѣ накопленія, черезъ сифонъ переходитъ въ приѣмный сосудъ.

Полученный такимъ путемъ сѣроуглеродъ очень загрязненъ разными примѣсями, а потому его приходится очищать щелочами, бѣлильной известью, иногда — перегонкой. Но это—приѣмы чисто техническіе, и описаніе ихъ не входитъ въ нашу задачу.

Чистый сѣроуглеродъ долженъ быть совершенно безцвѣтнымъ, улетучиваться со стекла безъ всякаго остатка, и при взбалтываніи съ растворомъ углекислаго или уксуснокислаго свинца (реакція на сѣроводородъ) не долженъ давать ни малѣйшаго чернаго осадка.

Хранятъ сѣроуглеродъ въ цинковыхъ или хорошо склепанныхъ желѣзныхъ цилиндрахъ, рѣже—въ толстостѣнныхъ склянкахъ.

Сѣроуглеродъ необходимъ для растворенія и вулканизации (снабженія сѣрой) гуттаперчи

в каучука, для извлеченія (экстракціи) разныхъ маслъ, для фабрикаціи лаковъ и политуръ, для фабрикаціи многихъ химическихъ препаратовъ, и т. д.

Извѣстно еще одно соединеніе сѣры съ углеродомъ: CS. Оно образуется, какъ продуктъ распаденія сѣроуглерода (отъ продолжительнаго дѣйствія свѣта и воды) и никакого интереса не представляетъ.

д) Сѣра и галоиды.

Сѣра соединяется со всѣми галоидами непосредственно, но большинство этихъ соединеній очень непрочно и не представляетъ особаго интереса.

Обычный способъ полученія сѣрно-галоидныхъ соединеній состоитъ въ совмѣстномъ выпариваніи даннаго галоида и сѣры. Такъ получается сѣра бромистая, S_2Br_2 и іодистая, S_2J_2 . При горѣніи сѣры въ атмосферѣ фтора получается шестифтористая сѣра, SF_6 . Извѣстны соединенія SBr_4 , SF_4 , но всѣ они мало изучены.

Только съ хлоромъ сѣра даетъ соединеніе, имѣющее нѣкоторое практическое значеніе и довольно хорошо изслѣдованное.

При пропусканіи чистаго хлора надъ на-

грѣтымъ сѣрнымъ цвѣтомъ получается (конечно, въ охлажденномъ пріемникѣ) хлористая сѣра, S_2Cl_2 . Это—темно-желтая, маслянистая жидкость, сильно раздражающая слизистую оболочку (особенно глазъ), съ вѣдкимъ запахомъ. Ея удѣльный вѣсъ—1,7055, точка кипѣнія—+138°. Примѣняется она для вулканизаци каучука.

Насыщая хлористую сѣру хлоромъ, можно получить, послѣдовательно, сѣру двухлористую, SCl_2 , и четырехъ-хлористую, SCl_4 .

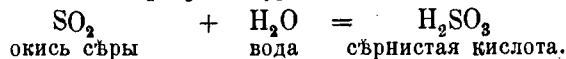
е) Сѣра и кислородъ.

Какъ всякое другое тѣло, сѣра, сгорая въ воздухѣ, соединяется съ кислородомъ, при чемъ образуется „сѣрнистый газъ“, т.-е. окись сѣры, SO_2 .

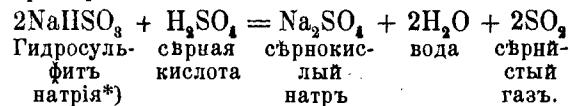
Сѣрнистый газъ, служащій для приготовленія сѣрной кислоты (см. гл. II, Сѣрная кислота), безцвѣтенъ, обладаетъ удлинливымъ запахомъ, и при вдыханіи вызываетъ серьезныя заболѣванія дыхательныхъ путей. SO_2 прекрасно растворяется въ водѣ: въ 1 литрѣ воды, при 0° растворяется 79,789 литровъ газа, при 20°—39,374 литровъ, и даже при 40°, когда раствореніе газовъ въ водѣ почти

прекращается, въ 1- литрѣ воды растворяются 18,766 литровъ газа.

Водный растворъ SO_2 виѣтъ ясно выраженную кислую реакцію, и это доказываетъ, что при соединеніи съ водой онъ образуетъ (хотя и незначительныя) частицы сѣрнистой кислоты, H_2SO_3 , по уравненію:



Но, до сихъ поръ, въ свободномъ видѣ эта кислота не найдена, хотя соли ея извѣстны и, въ отличіе отъ солей сѣрной кислоты, называются сульфитами. Мало того, изъ ея солей можно даже свободно выдѣлять чистый сѣрнистый газъ, т.-е. ея ангидридъ. Напримѣръ:



И такихъ примѣровъ можно привести тысячи

Возможно, что существуютъ и другія чистыя соединенія сѣры съ кислородомъ, но

*) Соли сѣрнистой кислоты называютъ сульфитами, здѣсь-же остался незамѣщеннымъ водородъ, а потому соединеніе называется *гидросульфитомъ*.

они до сихъ поръ неизвѣстны. Вѣроятно, потому, что химики все свое вниманіе обращали именно на SO_2 , источникъ сѣрной кислоты, безъ которой въ настоящее время нельзя себѣ представить почти ни одной отрасли промышленности.

2. Добываніе сѣры.

Въ природѣ сѣра въ огромномъ количествѣ встрѣчается въ свободномъ видѣ, и, очевидно, именно благодаря этому человѣкъ ознакомился съ ней въ самую раннюю эпоху своего сознательнаго существованія.

Самородная сѣра образуетъ залежи, нерѣдко выходящія почти на самую поверхность земли, (самая длинная шахта сѣрныхъ рудниковъ доходитъ до глубины въ 75 сажень), при чемъ толщина пластовъ колеблется между $\frac{1}{2}$ аршиномъ и 15-ю саженьями.

Наиболѣе богатые залежи сѣры находятся въ Сициліи, хотя, судя по результатамъ послѣднихъ изслѣдованій Азіи, можно предполагать, что еще болѣе мощныя залежи сѣры скрываются въ долинахъ Гималайскаго хребта. По крайней мѣрѣ, на склонахъ горы Чумалари найдены сплошныя „сѣрные поля“,

а Гималаи, какъ известно, до сихъ поръ почти совсѣмъ не изслѣдованы.}

{Въ Россіи болѣе или менѣе богатыя залежи самородной сѣры найдены: въ Кѣлецкой губ., у дер. Чарково; въ Казанской губ., близъ Сюкѣева; въ Самарской губ., около Самары; въ Симбирской губ., у Сенгиляя, и т. д. Такъ какъ самородная сѣра, несомнѣнно, явилась результатомъ дѣятельности вулкановъ (налеты сѣры неизмѣнно окружаютъ кратеры дѣйствующихъ вулкановъ), то наиболѣе богатыя ея залежи встрѣчаются въ сосѣдствѣ съ горными массивами. Въ Тифлисской губ., у деревни Абано, въ глинистомъ сланцѣ содержится до 45% сѣры; въ Дагестанѣ, близъ Черката, пласты залежей при грубой выработкѣ даютъ 35% сѣры, а въ закаспійской области, въ Ахалтекинскомъ оазисѣ, найдены гнѣзда сѣрной руды съ 60% чистой сѣры.}

{Кромѣ природныхъ залежей, источникомъ для массоваго добыванія сѣры являются также многіе сѣрнистые и сѣрнокислые металлы, напр. колчеданы, (сѣрнокислое желѣзо, $Fe S_2$, сѣрнокислая мѣдь, $Cu S_2$, и др.), гипсъ, (сѣрнокислый кальцій, $Ca SO_4$), и т. п., а затѣмъ—отбросы, получаемые при различныхъ хими-

ческихъ производствахъ, напр., содовые остатки, и др.

Но важнѣйшимъ источникомъ всегда были и, вѣроятно, будутъ природныя залежи, а потому мы ограничимся ознакомленіемъ съ ними.

Разработка сѣрныхъ залежей, обычно, ведется довольно примитивнымъ способомъ. Если пластъ доходить до поверхности земли, то просто снимаютъ верхній слой почвы и тогда добываніе сѣрной руды ничѣмъ не отличается отъ добыванія глины.

Когда пластъ залегаетъ глубже, къ нему подводятъ наклонныя галлерей, по которымъ можно вывозить руду конной тягой (въ вагончикахъ, по рельсамъ) или просто выносить въ корзинкахъ. Въ Сициліи, на примѣръ, даже отъ глубины до 50 саженой (110 метровъ) руду по наклоннымъ галлерейамъ выносятъ дѣти. Отъ этихъ наклонныхъ входныхъ галлерей идутъ горизонтальныя штреки, въ которыхъ и происходитъ выработка руды. И только въ очень большихъ и очень благоустроенныхъ рудникахъ роютъ вертикальныя шахты и примѣняютъ паровую силу.

Чтобы получить чистую сѣру, ее обычно вытапливаютъ изъ руды въ особыхъ печахъ, каменные камеры которыхъ закрываются герметически; но въ Сициліи до сихъ поръ

сохранился довольно дикій способъ вытапливать сѣру изъ руды просто въ ямахъ, похожихъ на угольные ямы. Гдѣ нибудь на склонѣ холма вырываютъ неглубокую яму, діаметромъ въ $2-2\frac{1}{4}$ сажени, окружаютъ ее невысокой каменной стѣнкой, вокругъ послѣдней вырываютъ канаву и соединяютъ ее „отводомъ“ съ другой ямой, нѣсколько меньшаго размѣра, вырытой немного ниже по склону холма. Или даже не роютъ ямъ, а просто выводятъ стѣнку, вышиною аршина въ полтора, окружаютъ ее канавой и, устройство готово.

Въ эти „калькарелла“ рядами укладывается руда, сначала крупные куски, затѣмъ все мельче и мельче, пока не получится конусообразная куча, вышиною сажени въ 2; затѣмъ, обыкновенно вечеромъ, у подножія кучи, на стѣнѣ, складываютъ небольшой вѣнецъ изъ хвороста и поджигаютъ. Къ утру въ канавѣ начинается собираться вытопленная сѣра, которую ложками собираютъ въ мокрые ящики.

Правда, этотъ способъ дешевъ, потому что совсѣмъ не требуетъ топлива, но за то онъ даетъ не болѣе одной трети сѣры, содержащейся въ рудѣ, а двѣ трети сгораютъ и, въ видѣ сѣрнистаго газа, самымъ

непозволительнымъ образомъ отравляютъ окрестности.

Наиболѣе совершенный способъ извлеченія сѣры изъ руды состоитъ въ обработкѣ послѣдней сѣроуглеродомъ, растворяющимъ сѣру. Въ большіе металлческіе цилиндры сразу нагружаютъ нѣсколько сотъ пудовъ сѣрной руды. Цилиндры герметически закрываютъ, впускаютъ въ нихъ нужное количество сѣроуглерода (прибл. на 2 вѣс. ч. руды 1 ч. CS_2), черезъ два часа спускаютъ жидкость въ котлы и перегоняютъ. Такъ-какъ сѣроуглеродъ кипитъ уже при 47° , то расходъ на топливо ничтоженъ и, при наличности нѣсколькихъ цилиндровъ, работа ведется безъ перерыва. Одна и та же руда обрабатывается сѣроуглеродомъ 2—3 раза, послѣ чего остатки сѣроуглерода отгоняются при помощи слабого нагреванія. Для этого между двойными стѣнками цилиндровъ проложены трубы, по которымъ пропускаютъ парь.

Послѣ окончательной обработки партіи руды, потеря сѣроуглерода едва доходитъ до $\frac{1}{2}\%$, въ то время какъ сѣра извлекается почти полностью.

Однако, всѣми этими способами можно получить только сырую, такъ-называемую

„комовую“ сѣру, которая нуждается въ дальнѣйшей обработкѣ и, главнымъ образомъ, очисткѣ.

Въ продажу чистая сѣра поступаетъ въ двухъ различныхъ видахъ: въ палочкахъ (черенковая сѣра) и въ видѣ мелкаго порошка (сѣрный цвѣтъ). Каждый изъ этихъ видовъ требуетъ особаго способа переработки комовой сѣры, но для получения обоихъ можетъ служить одно и то же устройство.

На рис. 6. схематически изображена заводская установка для окончательной переработки сѣры.

Здѣсь мы видимъ чугунныя реторты *a*, широкія горла которыхъ выходятъ въ большую камеру *b*. Надъ ретортами установленъ котель *в*, соединенный съ ними трубами, снабженными кранами. У каждой реторты—своя особая топка, при чемъ топочные газы по дымоходамъ идутъ къ верхнему котлу *в*. Въ камерѣ *b* имѣется герметически закрывающаяся дверь, предохранительный клапанъ *г* и, кромѣ того, отъ реторты ее, при надобности, можно изолировать при помощи особыхъ спускныхъ заслонокъ (на чертежѣ не обозначенныхъ).

Работа ведется слѣдующимъ образомъ:

а) для получения черенковой сѣры. Въ каж-

дую реторту грузятъ около 20 пудовъ ко-
мовой сѣры, а въ котель *в*—около 40—45
пудовъ. Затѣмъ зажигаютъ огонь подь
одной изъ ретортъ, а когда изъ нея отго-
нится (въ камеру *б*) половина загруженнаго

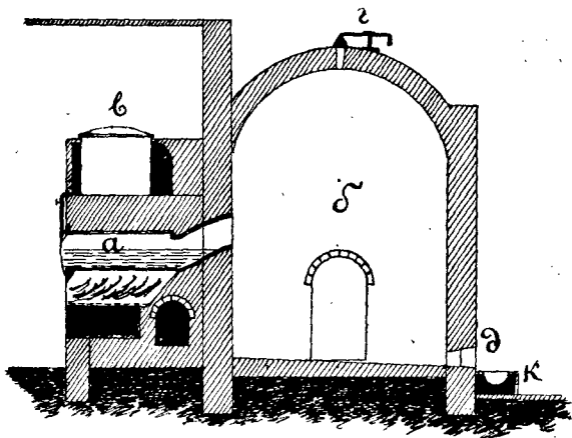


Рис. 6.

количества сѣры, начинаютъ подогрѣвать и
другую реторту.

Когда въ первой ретортѣ перегонка за-
кончится, въ нее изъ котла *в* впускаютъ
около 20 пудовъ расплавленной сѣры, за-
тѣмъ то же самое повторяется со второю

ретортой. Такимъ образомъ, за одинъ нагрѣвъ перегоняется 80—85 пудовъ сѣры, послѣ чего установку охлаждають, реторты, котель и камеры чистятъ, и затѣмъ возобновляютъ работу.

По мѣрѣ наполненія камеры *б* горячими парами сѣры, температура въ ней поднимается до 130—150°; поэтому пары, но имѣя возможности охладиться до твердаго состоянія, превращаются въ жидкость, которая собирается на покатомъ полу камеры. Когда слой жидкой сѣры поднимется на 3—4 вершка, ее черезъ кранъ *в* небольшими порціями спускаютъ въ нагрѣтый котель *ж*, откуда металлическими ложками разливають въ влажныя деревянныя формы.

б) *Сѣрный цвѣтъ* получается въ камерѣ *б*, когда перегонка комовой сѣры ведется медленно, такъ что въ камерѣ температура не переходитъ точку плавленія сѣры. Понятно, что при этомъ пары, попадая въ сравнительно холодную камеру, сразу конденсируются въ видѣ твердыхъ частицъ.

Такъ какъ добываніе сѣрнаго цвѣта идетъ сравнительно медленно, онъ цѣнится дороже черенковой сѣры и фальсифицируется—къ нему прибавляютъ молотую черенковую сѣру. Фальсификацію можно установить только подъ микроскопомъ. Сѣрный цвѣтъ состоитъ

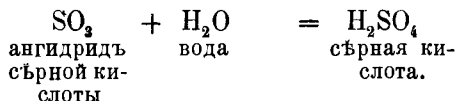
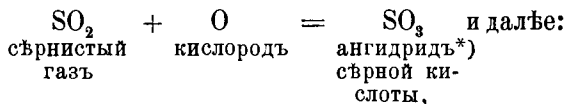
изъ правильныхъ шариковъ, а молотая черенковая сѣра—изъ обломковъ неправильной формы.

О томъ, что сѣра находитъ самое широкое примѣненіе въ самыхъ разнообразныхъ областяхъ, едва-ли надо распространяться.

II. Сѣрная кислота.

1) Добываніе сѣрной кислоты.

Выше, говоря о кислородныхъ соединеніяхъ сѣры, мы уже упоминали о томъ, что сѣрная кислота получается изъ двуокиси сѣры, или сѣрнистаго газа, SO_2 . Такъ какъ формула сѣрной кислоты— H_2SO_4 , а ея ангидрида— SO_3 , то ходъ образованія ея изъ SO_2 долженъ быть:



*) *Ангидридомъ* называютъ безводный кислотный радикаль, который превращается въ кислоту лишь поелѣ соединенія съ частицей воды.

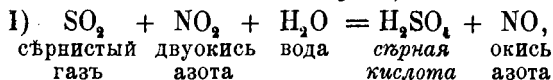
Въ дѣйствительности, основная реакція именно такъ и протекаетъ, но она сопровождается цѣлымъ рядомъ побочныхъ, вспомогательныхъ реакцій, безъ которыхъ фабричное (и даже лабораторное) производство сѣрной кислоты невысмыслимо.

Дѣло въ томъ, что сѣрнистый газъ на воздухѣ не присоединяетъ къ себѣ новую частицу кислорода изъ воздуха. Въ присутствіи воды окисленіе хотя и происходитъ, но крайне медленно. Чтобы ускорить теченіе реакціи, необходимо присутствіе третьяго тѣла, которое какъ-бы способствовало бы сближенію между SO_2 и O . Такимъ тѣломъ могла-бы быть губчатая платина, обладающая способностью сжимать газы; но, во первыхъ, она дорога, а во вторыхъ — при постоянномъ соприкосновеніи съ SO_2 и, главное, вслѣдствіе непрерывнаго движенія черезъ нее сжатыхъ газовъ, она должна скоро разрушиться.

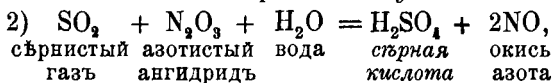
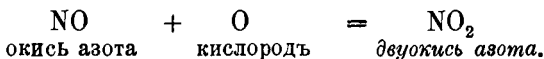
Послѣ долгихъ изслѣдованій, химики установили, что для данной цѣли незамѣнимыми окислителями являются кислородныя соединенія азота и, главнымъ образомъ, двуокись азота, NO_2 и азотистый ангидридъ, N_2O_3 . Въ ихъ присутствіи (при непремѣнномъ участіи водяныхъ паровъ) окисленіе сѣрнистаго газа протекаетъ очень быстро, при чемъ—и это едва-ли не самое важное—сами эти азотные

окислы, принявъ участіе въ реакціи, возвращаются въ свое прежнее состояніе. Такимъ образомъ, теоретически одна частица такого азотно-кислороднаго соединенія можетъ способствовать окисленію безконечнаго количества частицъ сѣрнистаго газа; но на практикѣ, конечно, это невозможно.

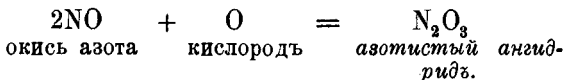
Реакція окисленія протекаетъ по одному изъ слѣдующихъ уравненій (въ зависимости отъ того, участвуетъ ли въ ней двуокись азота или азотистый ангидридъ):



затѣмъ



затѣмъ



Азотные окислы (вмѣстѣ съ другими газами) образуются при сжиганіи селитры, представляющей собою азотнокислую соль калия, KNO_3 (или натрія NaNO_3). Поэтому, казалось

бы, проще всего сжигать сѣру (для полученія SO_2) вмѣстѣ съ селитрой. Это и дѣлали до начала XIX вѣка. До половины XVIII вѣка сжиганіе смѣси изъ сѣры (8 ч.) и селитры (1 ч.), въ присутствіи воды, производилось даже въ непрочныхъ и дорогихъ стеклянныхъ сосудахъ, и лишь въ 1746 году англійскій химикъ Робекъ (Roebuck) построилъ свинцовый ящикъ, въ который телѣжка съ горючей смѣсью вдвигалась по рельсамъ, и этотъ ящикъ, хранящійся въ технологическомъ отдѣлѣ Британскаго музея (въ Лондонѣ) можно считать родоначальникомъ нашихъ современныхъ свинцовыхъ камеръ.

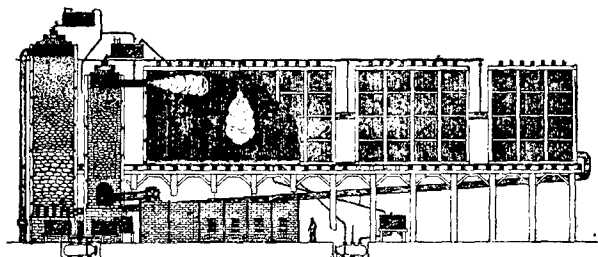
Однако, лишь 100 лѣтъ назадъ французъ Дезормъ доказалъ, что селитра играетъ роль не прямого окислителя, а только посредника между SO_2 и O , и лишь съ тѣхъ поръ заводское производство сѣрной кислоты пошло въ своемъ развитіи по правильному пути.

Въ настоящее время всюду для добыванія сѣрной кислоты примѣняется *камерное производство*, получившее свое названіе потому, что окисленіе сѣрнистаго газа производится въ огромныхъ *свинцовыхъ камерахъ*.

Для облицовки этихъ камеръ свинецъ избранъ, прежде всего, потому, что онъ почти не поддается непосредственному дѣйствию

сѣрной кислоты, и, кромѣ того, вслѣдствіе своей мягкости онъ особенно удобенъ для облицовки стѣнъ.

Изъ всего сказаннаго выше ясно, какіе процессы протекаютъ въ свинцовыхъ заводскихъ камерахъ, а потому намъ остается



Свинцовыя камеры.

лишь сказать нѣсколько словъ объ устройствѣ послѣднихъ.

На большихъ заводахъ отдѣльнымъ камерамъ нерѣдко придаютъ огромные размѣры, строятъ ихъ до 30 сажени въ длину, 4 сажени въ ширину и 2—3¹/₂ сажени въ вышину, ибо ояты показаль, что въ большихъ камерахъ свинцовая облицовка держится долѣе, чѣмъ въ малыхъ.

Обыкновенно устанавливають цѣлую систему изъ трехъ, четырехъ и даже пяти

камеръ, чтобы удешевить производство, такъ какъ ухоть за пятью камерами, связанными вмѣстѣ, лишь очень немногимъ хлопотливѣе, чѣмъ ухоть за одной камерой.

Разумѣется, камеры внутри сплошь свинцовыя; но въ то время какъ стѣны и потолокъ облицованы свинцовыми листами, толщиной въ 3—4 миллиметра, полъ покрытъ листами болѣе тонкими ($1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ м/м.), такъ какъ онъ всегда покрытъ жидкой кислотой и не подвергается особенно вредному дѣйствию газовъ.

Въ стѣнахъ камеръ имѣются небольшія оконца для наблюденія за окраской и степенью мутности царящей въ нихъ атмосферы.

Сѣрнистый газъ обычно добывается путемъ сжиганія въ особыхъ печахъ комовой сѣры, и лишь въ рѣдкихъ случаяхъ получается отъ обжиганія сѣрнистыхъ металловъ (колчедановъ), такъ какъ обработка послѣднихъ требуетъ большого расхода топлива.

Азотные окислы вводятся въ камеры преимущественно въ видѣ паровъ. Для этого существуютъ „селитряныя печи“, въ которыхъ селитра разлагается сѣрной кислотой, и окислы вмѣстѣ съ печными газами направляются въ камеры.

Кое-гдѣ жидкая готовая азотная кислота прямо вливается или пульверизируется въ

камеры, но этотъ способъ считается несовершеннымъ.

Воздухъ и водяной паръ вдуваются въ камеры черезъ особыя трубы-распредѣлители.

На нѣкоторыхъ заводахъ производство ведется такимъ образомъ, что собирающаяся на днѣ кислота перекачивается изъ одной камеры въ другую, такъ что изъ каждой камеры выходитъ продуктъ опредѣленной концентрации.

Такова, въ общихъ чертахъ, схема заводскаго добывающаго сѣрной кислоты.

Чтобы наглядно представить себѣ процессъ, протекающій въ заводскихъ свинцовыхъ камерахъ, можно продѣлать слѣдующій небольшой опытъ:

На дно высокой банки (широкогорлой склянки) нальемъ немного воды, затѣмъ на листочкѣ жести или на фарфоровой пластинкѣ, прикрѣпленной къ проволоку, опустимъ въ банку щепотку сѣрнаго цвѣта, зажженнаго передъ погруженіемъ.

Банка наполнится бѣлыми парами смеси сѣрнистаго газа съ водяными парами; какъ только сѣра погаснетъ, опустимъ въ банку лучинку, смоченную на концѣ крѣпкой азотной кислотой. Около нея сейчасъ же появятся красно-бурые пары окисловъ азота,

но черезъ нѣсколько секундъ они исчезнутъ, вмѣстѣ съ бѣлыми парами. Если теперь опустить въ воду лакмусовую бумажку, она покраснѣетъ ибо въ водѣ растворилось небольшое количество SO_3 , ангидрида сѣрной кислоты.

Повторивъ это нѣсколько разъ, мы вмѣсто воды получимъ *сѣрную кислоту* (хотя и очень слабую), со всѣми ея свойствами.

2. Свойства сѣрной кислоты.

Не только въ общежитіи, но и въ лабораторной практикѣ сѣрную кислоту принято считать жидкостью, хотя, въ дѣйствительности, чистый гидратъ сѣрнокислаго ангидрида, имѣющій нормальный составъ ($3\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2$), представляетъ собою кристаллическую массу, плавящуюся лишь при $+26^\circ$ и соотвѣтствующую формулѣ $\text{H}_6\text{S}_4\text{O}_{13}$.

Жидкая сѣрная кислота неизмѣнно содержитъ воду. Кислота, носящая названіе *чистой*, содержитъ 3% воды и 97% H_2SO_4 ; изъ нея, путемъ сложной перегонки, можно получить продуктъ еще болѣе концентрированный, но и въ немъ H_2SO_4 будетъ содержаться 98,8%. Дальнѣйшая концентрація жидкой кислоты практически невозможна.

Но если къ предѣльно концентрированной сѣрной кислотѣ, охлажденной ниже 0° , при-

бавить сѣрнаго ангидрида, SO_3 , то осаждаются кристаллы настоящей, 100⁰/₀-ной *сѣрной кислоты*, отвѣчающей формулѣ H_2SO_4 , хотя и здѣсь вполне чистый продуктъ можно получить лишь послѣ многократнаго сливанія незастившей массы, плавленія кристалловъ, новой обработки ангидридомъ на холоду и т. д.

Чистая сѣрная кислота, H_2SO_4 , плавится при + 10,4, имѣетъ уд. вѣсъ (при 15⁰) 1,8372. Будучи расплавлена, сѣрная кислота представляетъ собою маслянистую, безцвѣтную жидкость, но вполне чистой она остается лишь при храненіи въ безвоздушномъ пространствѣ такъ какъ на воздухѣ она жадно поглощаетъ водяные пары и очень скоро превращается въ концентрированную водяную кислоту.

Сѣрная кислота высшей концентраціи (98,8⁰/₀) имѣетъ удѣльный вѣсъ 1,8405, но такъ какъ такая концентрація очень непрочна, вслѣдствіе выдѣленія изъ нея SO_3 , то принято считать *химически чистой* кислоту, концентрированную до 95,6⁰/₀, съ удѣльнымъ вѣсомъ 1,8400 (65,9⁰ Бомэ).

Насколько жадно сѣрная кислота соединяется съ водой, можно доказать простымъ опытомъ: налить крѣпкой сѣрной кислоты въ пробирку, отмѣтить уровень жидкости и поставить на окно (рекомендуется наливать кислоту до половины пробирки или менѣе).

Уже через нѣсколько дней уровень жидкости поднимется, а через 3—4 недѣли пробирка наполнится до краевъ.

Этимъ свойствомъ сѣрной кислоты пользуются для высушиванія газовъ (даже на заводахъ), жидкостей и твердыхъ веществъ. Въ лабораторіяхъ высушиваемое тѣло помещаютъ подъ стеклянный колпакъ, подъ которымъ стоитъ ванночка съ крѣпкой сѣрной кислотой, и черезъ нѣкоторое время изъ высушиваемаго тѣла оказываются удаленными всѣ слѣды воды.

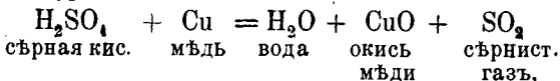
Соединяясь съ водой, сѣрная кислота выдѣляетъ довольно значительное количество теплоты; но со сянгомъ (вслѣдствіе скрытой теплоты плавленія послѣдняго) она образуетъ „охладительную смѣсь“, способную понизить температуру до -37° . Рекомендуется произвести опытъ, смѣшавъ 66% -ную (53° Бомэ), сѣрную кислоту съ равнымъ (по вѣсу) количествомъ чистаго снѣга, при 0° .

Сѣрная кислота обладаетъ свойствомъ *обугливать* органическія вещества. Это ея свойство, къ сожалѣнію, получило слишкомъ широкую извѣстность, особенно среди реинивыхъ женщинъ....*)

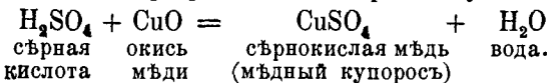
*) Здѣсь необходимо сказать нѣсколько словъ объ обращеніи съ сѣрной кислотой. Малѣйшая ея

Опустите въ крѣпкую сѣрную кислоту бумажку или лучинку—послѣдняя почериветъ.

Сѣрная кислота можетъ служить окислителемъ, т. е. отдавать частицу своего кислорода. Напримѣръ, на мѣдь она дѣйствуетъ по уравненію:



И только при дальнѣйшемъ теченіи реакціи, окись мѣди превращается въ сѣрнокислую соль:



При слабомъ нагрѣваніи съ чистымъ древеснымъ углемъ сѣрная кислота окончательно разлагается на воду и сѣрнистый газъ:

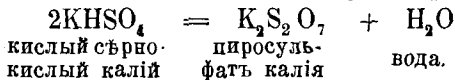
капля, попавъ на тѣло, производитъ глубокой, трудно залѣчимый ожогъ. Платье и бѣлье продырявливаются. Поэтому съ ней нужно обращаться крайне осторожно. Рекомендуются имѣть подъ рукой склянку съ крѣпкимъ нашатырнымъ спиртомъ и немедленно обливать имъ мѣсто, куда, по неосторожности работающаго, брызнетъ капелька кислоты. Тряпочкой, смоченной въ нашатырномъ спиртѣ, необходимо протирать и возможные потеки на посудѣ и приборахъ.

Никогда не слѣдуетъ вливать воду въ кислоту, такъ какъ при этомъ неизбежны брызги. Кислоту вливаютъ въ воду тонкой, равномерной струей.

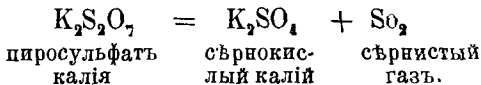
Кромѣ того, извѣстны двойныя соли сѣрной кислоты, въ которыхъ объединены два сульфата. Таковы, напр., квасцы — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, желѣзо-амміачные; $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хромо-каліевые, и т. д.

Кромѣ сѣрной кислоты, химія знаетъ еще кислоту *надсѣрную*, строенія $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, которая получается при пропусканіи гальваническаго тока черезъ крѣпкую сѣрную кислоту. Эту кислоту до сихъ поръ удавалось получать только въ растворѣ. Соли ея принадлежать къ числу сильныхъ окислителей.

Пиросѣрная кислота, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, извѣстна только въ теоріи. Соли ея получаютъ путемъ слабого накаливанія гидросульфатовъ:



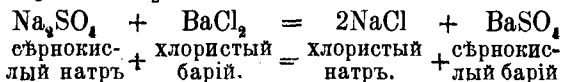
При дальнѣйшемъ накаливаніи пиросульфаты переходятъ въ нормальные сульфаты, выдѣляя сѣрнистый газъ:



Теоретически извѣстна еще *сѣрноватистая кислота*, которая должна имѣть строеніе $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, но она до сихъ поръ не получена, а соли ея образуются путемъ кипяче-

ромъ кусочекъ фильтровальной бумаги, смоченной растворомъ уксуснокислаго свинца. Почернѣніе бумажки укажетъ на образование сѣрнистаго свинца, т. е. на присутствіе сѣрводорода.

Сѣрная кислота. Соли сѣрной кислоты обнаруживаются при помощи хлористаго барія, $BaCl_2$:



Сѣрнокислый барій, выпадающій въ видѣ бѣлаго осадка, почти нерастворимъ въ водѣ (1 его часть растворяется въ 400.000 частяхъ воды), а потому хлористый барій является лучшимъ реактивомъ на сѣрную кислоту.

Сѣрнистая кислота. Ея соли, подѣляемъ другихъ кислотъ, напр., азотной, выдѣляютъ сѣрнистый газъ (см. выше).

Подкисленные соляной кислотой растворы сѣрнистокислыхъ солей реагируютъ на $BaCl_2$, какъ сульфаты (см. сѣрн. кисл.).

Сѣрноватистая кислота. Ея соли въ присутствіи другихъ кислотъ выдѣляютъ сѣрнистый газъ и сѣру (см. выше).

ОГЛАВЛЕНИЕ.

Стр.

I. Свойства и добывание сѣры	3
1. <i>Свойства сѣры</i>	3
Историческій очеркъ	3
Кристаллы сѣры	4
Пластическая сѣра.	5
Сѣрный цвѣтъ	6
а) Сѣра и металлы	8
б) Сѣра и азотъ	10
в) Сѣра и водородъ.	10
г) Сѣра и углеродъ.	17
д) Сѣра и галоиды.	22
е) Сѣра и кислородъ	23
2. <i>Добывание сѣры</i>	25
Залежи сѣры	26
Очистка сѣры	27
а) Черенковая сѣра.	30
б) Сѣрный цвѣтъ	32
II. Сѣрная кислота	32
1. <i>Добывание сѣрной кислоты</i>	5
Общая реакція.	34
Историческій очеркъ	36
Камерное производство.	37
2. <i>Свойства сѣрной кислоты</i>	40
Сульфаты и купососы	44
Гидросульфаты	44
III. Качественный анализ	41

